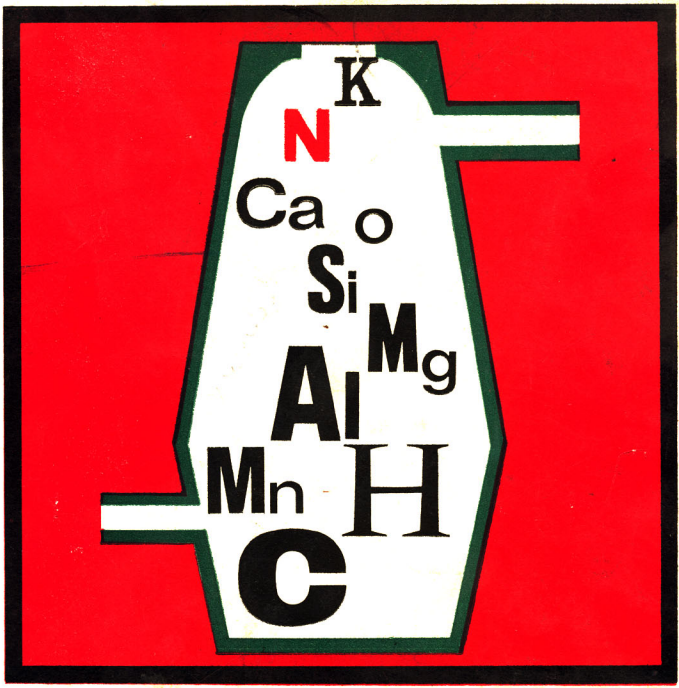
GR. TEODORESCU



CHIMIA ANORGANICĂ

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÂNTULUI

GR. TEODORESCU

CHIMIA ANORGANICĂ

Editura didactică și pedagogică
București - 1967

R e f e r e n ţ i :

Academician prof. dr. docent C. DRĂGULESCU
Prof. dr. docent P. SPACU
Membru Corespondent al Academiei
Republicii Socialiste România

Grafician copertă:
MARINESCU GHEORGHE

PREFAŢĂ

Cursul de faţă dă o privire de ansamblu asupra chimiei anorganice şi se adresează studenţilor din anul I al Facultăţii de metalurgie.

Scopul urmărit de acest curs este de a ajuta studentul în cunoaşterea esenţialului şi de a-l deprinde să-şi formeze gîndirea pentru a se orienta singur în faţa problemelor de chimie, atît în anii de facultate cît şi după terminare, la locul de muncă.

Domeniul chimiei se îmbogăţeşte continuu ca urmare a descoperirilor de noi substanţe. Totodată, datorită progresului remarcabil al ştiinţelor chimice în privinţa concepţiilor teoretice fundamentale, prezentarea chimiei anorganice apare astăzi mai logică decît în trecut, studiul substanţelor făcîndu-se prin legătura strînsă a principiilor teoretice cu aplicaţiile practice.

De aceea, în prima parte a acestui curs s-au tratat cele mai multe din problemele fundamentale de chimie generală, care formează baza înţelegerii fenomenelor tratate în capitolele de chimie descriptivă.

Intotdeauna s-a căutat ca descrierea substanţelor să se facă şi sub aspectul tehnologic, insistîndu-se asupra metodelor industriale folosite la noi în ţară în etapa actuală.

Dat fiind că studenţii anului I ai Facultăţii de metalurgie au în planul de învăţămînt un curs de metalurgie generală şi un curs de metalurgie fizică în anul III, în vederea evitării suprapunerilor în cursul de faţă nu s-au tratat aliajele şi coroziunea care se fac la cursurile amintite.

C U P R I N S

PREFAȚĂ

Introducere

Obiectul chimiei. Inceputurile și evoluția ei

Partea întîi

NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE

Pag.

Cap.1. Substanțe. Amestecuri. Elemente chimice..... 21

1. Substanțe 21
2. Amestecuri 23
3. Elemente chimice 27

Cap. 2. Legile combinațiilor chimice 31

1. Legea conservării masei 31
2. Legea proporțiilor definite 32
3. Legea proporțiilor multiple 32
4. Legea echivalenților chimici 33
5. Legea volumelor constante 34
6. Teoria lui Avogadro 35

Cap.3. Masă atomice și moleculare. Valența. Ecuații chimice 37

Cap.4. Efectele termice ale reacțiilor chimice 45

Cap.5. Sistemul periodic al elementelor 49

Cap.6. Structura atomului 62

1. Noțiuni despre spectre 66
2. Teoria cuantelor 70
3. Structura atomului explicată prin mecanica ondulatorie 81
Succesiunea completării straturilor electronice 86

Cap.7. Radioactivitatea și nucleul atomic..... 99

1. Radioactivitatea naturală 99
Dezintegrarea radioactivă și legile ei 100
Seriile radioactive 102
Izotopi 103

Izobari 104
2. Nucleul atomic 105
3. Radioactivitatea artificială 110
Cap.8. Structura moleculelor şi legăturile chimice.. 115
1. Legătura ionică 116
2. Legătura covalentă 118
3. Legătura coordinativă 126
Combinaţii complexe 129
4. Legătura polară 133
Momentul electric al moleculelor şi tipuri de molecule 133
Cap.9. Noţiuni de cinetică chimică 137
Cap.10. Echilibre chimice 143

Partea a doua

NEMETALELE

Cap.11. Hidrogenul, oxigenul şi combinaţiile lor ... 153
1. Hidrogenul 153
2. Oxigenul 163
Oxidarea şi reducerea 165
3. Ozonul 168
4. Apa 173
Legătura de hidrogen 180
Apa grea 181
Apa oxigenată 182
5. Oxizi şi peroxizi 186
Cap.12. Grupa a VII-a principală 188
1. Fluorul 191
Combinaţiile fluorului 193
2. Clorul 197
Combinaţiile clorului 203
3. Bromul 214
Combinaţiile bromului 216
4. Iodul 218
Combinaţiile iodului 221
Cap.13. Grupa a VI-a Principală 226
1. Sulful 227
Combinaţiile sulfului cu hidrogenul 233
Combinaţiile oxigenate ale sulfului 237
Acidul sulfuric 244
Acizii persulfurici şi tionici 248
2. Seleniul 252
Combinaţiile seleniului 253

3. Telurul 254
Combinaţiile telurului 255

Cap.14. Grupa a V-a principală 257

1. Aerul 258
2. Gazele rare 260
3. Azotul 263

Amoniacul 265
Alte combinaţii ale azotului cu hidrogenul. 270
Oxizii şi acizii azotului 272
Acidul azotic 279

4. Fosforul 284

Combinaţiile fosforului cu hidrogenul 287
Combinaţiile halogenate ale fosforului 288
Oxizii fosforului 289
Acizii fosforului 291
Fosfurile metalice 299

Cap.15. Grupa a IV-a principală 301
302

1. Carbonul .....

Combinaţiile oxigenate ale carbonului 305
Combinaţiile carbonului cu sulful 310
Combinaţiile carbonului cu halogenii şi azotul 311

2. Combustibili 313

Partea a treia

SEMIMETALELE

Cap.16. Semimetalele şi combinaţiile lor 321

1. Arsenul 321

Combinaţiile arsenului trivalent 324
Combinaţiile arsenului pentavalent 330

2. Antimoniul 332
Combinaţiile antimoniului trivalent 334
Combinaţiile antimoniului pentavalent..... 338

3. Siliciul 340

Combinaţiile siliciului cu hidrogenul 343
Combinaţiile siliciului cu oxigenul 344
Combinaţiile halogenate ale siliciului 349
Combinaţiile siliciului cu sulful, azotul şi carbonul 350

4. Germaniul 352

Combinaţiile germaniului bivalent..... 353
Combinaţiile germaniului tetravalent 354

5. Borul 355

Combinaţiile borului cu hidrogenul 357
Combinaţiile borului cu oxigenul 358
Combinaţiile borului cu halogenii 361
Combinaţiile borului cu carbonul, sulful şi azotul 363

Partea a patra

METALELELE

Cap.17. Caracterele generale ale metalelor 367

Cap.18. Metodele generale de obţinere a metalelor .. 378

Cap.19. Grupa I principală 384

Combinaţiile metalelor alcaline cu hidrogenul 390
Combinaţiile metalelor alcaline cu oxigenul. 391
Hidroxizii metalelor alcaline 394
Halogenurile metalelor alcaline 395
Sulfaţii metalelor alcaline 398
Azotaţii metalelor alcaline 399
Azotiţii metalelor alcaline 401
Carbonaţii metalelor alcaline 401

Cap.20. Grupa I Secundară 405

1. Cuprul 406

Combinaţiile cuprului monovalent 412
Combinaţiile cuprului bivalent 413
2. Argintul 416
Combinaţiile argintului 419
3. Aurul 421
Combinaţiile aurului 423

Cap.21. Grupa a II-a principală 425

1. Beriliul 426
2. Magneziul 428
Combinaţiile magneziului 430
3. Calciul 431
Combinaţiile calciului 432
4. Stronţiul 436
5. Bariul 436
Combinaţiile bariului 437
6. Radiul 439

Cap.22. Grupa a II-a secundară 440

1. Zincul 441
Combinaţiile zincului 443
2. Cadmiul 444
Combinaţiile cadmiului 445

3. Mercurul 446
Combinaţiile mercurului monovalent 448
Combinaţiile mercurului bivalent 449

Cap. 23. Grupa a III-a principală 452

1. Aluminiul 453
Combinaţiile aluminiului 457
2. Galiul, indiul şi taliul 459

Cap. 24. Grupa a III-a secundară 461

1. Scandiul, ytriul, lantanul şi actiniul 461
2. Grupa lantanidelor 462

Cap. 25. Grupa a IV-a principală 466

1. Staniul 466

Combinaţiile stanilului bivalent 467
Combinaţiile stanilului tetravalent 469
2. Plumbul 470
Combinaţiile plumbului bivalent 473
Combinaţiile plumbului tetravalent 475

Cap. 26. Grupa a IV-a secundară 477

1. Titanul 478
Compuşii titanului 479
2. Zirconiul 480
3. Hafniul 481
4. Toriul 481

Cap. 27. Grupa a V-a principală 483

1. Bismutul 483
Combinaţiile bismutului 484

Cap. 28. Grupa a V-a secundară 486

1. Vanadiul 487
Compuşii vanadiului 487
2. Niobiul 489
3. Tantalul 490

Cap. 29. Grupa a VI-a principală 491

Poloniul 491

Cap. 30. Grupa a VI-a secundară 492
1. Cromul 493
Combinaţiile cromului 495
2. Molibdenul 499
3. Wolframul 501
4. Uraniul 502

Cap. 31. Grupa a VII-a secundară 505

1. Manganul 505
Combinaţiile manganului 507
2. Tehneţiul 510
3. Reniul 511

Cap. 32. Grupa a VIII-a secundară 512

1. Fierul 513
Combinaţiile fierului 517

2. Cobaltul 520
Combinaţiile cobaltului 521
3. Nichelul 523
Combinaţiile nichelului 524

Cap.33. Metalele platinice 527

1. Ruteniul 527
2. Rodiul 528
3. Paladiul 528
4. Osmiul 529
5. Iridiul 530
6. Platina 530
Combinaţiile platinei 531

Bibliografie 535

INTRODUCERE

OBIECTUL CHIMIEI. ÎNCEPUTURILE ŞI EVOLUŢIA EI

Obiectul de studiu al chimiei este materia cu însuşirile şi transformările ei. Spre deosebire de celelalte ştiinţe ale naturii: fizica, geologia, biologia etc., chimia studiază materia sub aspectul schimbărilor în compoziţie, al transformărilor profunde, calitative, pe care aceasta le suferă.

Chimia, ca şi celelalte ştiinţe, s-a născut din activitatea practică a omului. In căutarea mijloacelor de existenţă, omul a observat fenomenele, a cercetat cauzele şi legile lor, a căutat căi de transformare a substanţelor, a smuls treptat secretele naturii, folosindu-le în scopuri practice.

Cu milenii în urmă, oamenii ştiau să obţină metale din minereuri, să prepare şi să întrebuinţeze diferite aliaje, să producă sticla şi să confecţioneze din ea diferite obiecte.

Chimia a luat naştere în Egipt, care din punct de vedere tehnic era ţara cea mai înaintată din antichitate. Egiptenii extrăgeau fierul din minereuri, ştiau să tăbăcească pieile, să extragă din plante medicamente, coloranţi, substanţe aromate, să vopsească fibrele textile, să calcineze piatra de var, să fabrice sticla şi emailul. De la egipteni, aceste cunoştinţe au fost preluate de arabi şi transmise de aceştia europenilor.

Nici unul din popoarele vechii culturi orientale (chinezii, egiptenii, babilonienii, fenicienii) nu s-a ridicat la o gîndire despre natură, liberă de substrat mitologic. O concepţie filozofică mai largă şi unitară asupra naturii s-a format în Grecia antică. Aici s-a născut pentru prima dată ideea că baza structurală a tuturor corpurilor este unică şi

că diferitele substanţe din care este alcătuită lumea nu reprezintă decît forme variate ale unuia şi aceluiaşi principiu.

In dezvoltarea chimiei se pot distinge cinci epoci:

E p o c a v e c h e, care începe din preistorie şi durează pînă în jurul anului 300 al erei noastre. Oamenii au învăţat să extragă fier şi alte metale, să le toarne în diferite tipare, să prepare sticla, mortarul pentru zidărie, să obţină săpunuri, diferite băuturi alcoolice, oţetul ş.a.

În această epocă, unii din filozofii greci susţineau că tot ce există s-a născut din apă. După alţii, baza materială a lumii ar fi aerul, iar alţii luau ca origine a tuturor lucrurilor focul. Empedocle, reunind ideile predecesorilor săi, a adăugat pămîntul la cele trei forme fundamentale de materie şi a admis astfel existenţa a patru principii, pe care le-a numit elemente. Tot în această epocă s-a formulat şi teoria discontinuităţii materiei. Reprezentanţii acestei concepţii erau Leucip şi elevul său Democrit. Potrivit învăţăturii lui Democrit, toate corpurile din natură erau constituite din particule foarte mici, solide, impenetrabile şi indivizibile, pe care le-a numit atomi. Ei sînt constituiţi din aceeaşi substanţă primară, dar deosebiţi prin dimensiune, formă şi mişcare. În lume nu există nimic altceva decît atomii şi spaţiul gol dintre ei. Deosebirea dintre obiecte depinde numai de numărul, forma şi modul de aranjare a atomilor din care ele sînt formate. Atomii posedă proprietatea de a se mişca veşnic. Mişcarea atomilor explică contractarea corpurilor la răcire, dilatarea lor la încălzire, amestecarea cu apă la dizolvare şi alte fenomene. Orice transformare constă numai în unirea şi separarea atomilor. La filozofii atomişti se întîlneşte şi o altă idee de mare însemnătate, aceea a conservării materiei, concretizată în propoziţia celebră a lui Democrit: „Nimic nu vine din nimic, nimic nu dispare în nimic".

Această doctrină, deşi apropiată de teoria modernă, nu a avut nici o influenţă asupra chimiei practice, fiindcă îi lipsea latura experimentală, cantitativă.

Concepţia materialistă a lui Democrit nu a fost însă unanim recunoscută. Filozofia care s-a dezvoltat ulterior a încercat să explice toate fenomenele plecînd de la calităţile abstracte ale materiei. Astfel, Aristotel considera că la baza întregii existenţe materiale se găseşte materia primară, caracterizată prin patru calităţi fundamentale, percepute de simţurile noastre şi opuse două cîte două: căldura şi frigul, uscăciunea şi umiditatea. Varietatea substanţelor se datoreşte îmbinării acestor calităţi în diferite proporţii. Combinînd calităţile două cîte două, Aristotel ajunge la cele patru elemente ale lui Empedocle (pămîntul, apa, focul şi aerul). Conform concepţiilor lui Aristotel, calităţile fundamentale nu sînt indisolubil legate de materia primară; ele pot fi luate şi adăugate acesteia. Astfel, încălzind apa i se ia frigul şi i se dă căldură. Apa se evaporă sau, după cum se credea, se transformă în aer. De aici se trăgea concluzia că un element se poate transforma în altul. Arta de a crea diferitele substanţe se reducea în felul acesta la o combinare a unor calităţi determinate. Tot în această epocă a început să se facă şi analize calitative pentru a se deosebi materialele între ele şi a cunoaşte materialele întrebuinţate în procedeele tehnice metalurgice.

E p o c a a l c h i m i s t ă datează din jurul anului 300 şi pînă la 1500. După anul 300 al erei noastre, cercetările din domeniul chimiei au fost influenţate de credinţa transmutaţiei elementelor. Se urmărea transmutarea elementelor obişnuite, ca plumbul şi cositorul în aur şi argint. În istoria chimiei, această perioadă care a luat fiinţă în Alexandria poartă numele de alchimie. Se disting trei epoci ale alchimiei: greacă (alexandrină), arabă şi cea latină din Europa apuseană medievală.

Toate străduinţele alchimiştilor erau îndreptate spre căutarea misterioasei pietre filozofale, care după părerea lor poseda nu numai însuşirea de a transforma metalele comune în aur, ci de a vindeca bolile, de a reda tinereţea şi de a prelungi viaţa. De la alchimişti ştiinţa modernă a moştenit o metodă de lucru extrem de preţioasă, experienţa. În cău-

tarea pietrei filozofale, alchimiştii au descoperit numeroase substanţe, ca: acidul azotic, alcoolul, clorura de amoniu, sulfatul de cupru ş.a.; s-au construit aparate de laborator, a început gruparea substanţelor în acizi, baze, săruri, metale şi nemetale.

E p o c a i a t r o c h i m i c ă datează de la anul 1500 pînă la 1650. În această perioadă, trecîndu-se pe planul al doilea preocupările privitoare la transmutaţia metalelor, se acordă toată atenţia aplicaţiilor medicale ale chimiei (iatros = medic). Scopul principal al chimiei devine găsirea de medicamente. Schimbarea punctului de vedere a fost în general binevenită, iar înmulţirea lucrărilor experimentale a avut ca urmare o îmbogăţire a materialului de fapte cunoscute. Principalii reprezentanţi ai acestui curent sînt Libavius, descoperitorul tetraclorurii de staniu, Basilius Valentinus, descoperitorul compuşilor de antimoniu. În aceeaşi vreme trăieşte germanul Agricola, care a pus bazele metalurgiei. În această epocă se remarcă de asemenea englezul Robert Boyle, care ia atitudine contra mentalităţilor lui Aristotel şi supune unei aspre critici concepţiile alchimiştilor. El pune bazele chimiei analitice calitative, face deosebire între amestec şi combinaţie şi ajunge la concluzia că există mai multe elemente. Tot el formulează prima lege cantitativă la substanţele gazoase privind raportul ce există între volum şi presiune. O dată cu Robert Boyle, chimia începe să se elibereze de interpretarea scolastică a studiului naturii şi să-şi construiască concluziile pe baza experienţei exacte. R. Boyle a emis principiul folosirii în chimie a metodei de cercetare prin inducţie, care constă în aceea că noile cunoştinţe se deduc prin generalizarea datelor experimentale şi a legilor observate în fenomenele naturii. Menirea chimistului, spune Boyle, este de a efectua experienţe, de a strînge observaţii şi de a nu emite nici o teorie fără o cercetare minuţioasă a fenomenelor în legătură cu ea.

E p o c a f l o g i s t i c ă datează de pe la anul 1650 şi pînă în 1748.

R. Boyle a combătut părerile alchimiştilor, dar nu a propus o nouă teorie în locul celei combătute, de aceea a fost acceptată teoria flogisticului a lui E.Stahl. Această teorie s-a răspîndit repede, deoarece cercetările chimiştilor din acest timp erau îndreptate spre reacţiile de ardere, oxidare şi reducere. După această teorie substanţele combustibile, printre care şi metalele, conţin un principiu comun, flogisticul. Prin arderea substanţelor combustibile sau prin calcinarea metalelor, flogisticul se volatilizează şi în rezidiu rămîne o substanţă pămîntoasă (cenuşa). Prin urmare, arderea este descompunerea unei substanţe în flogistic şi cenuşă. De exemplu: zinc = flogistic + cenuşă de zinc.

Substanţele care lasă prin ardere foarte puţină cenuşă, cum ar fi cărbunele, sînt formate aproape numai din flogistic pur. Dacă cenuşa se amestecă cu un corp bogat în flogistic, cum este cărbunele, şi se încălzeşte, cenuşa (oxidul)se recombină cu flogisticul şi se regenerează metalul. Mai tîrziu cînd s-a izolat hidrogenul şi s-au cunoscut însuşirile lui reducătoare, el a fost considerat ca flogistic pur. Pentru a explica faptul că oxidul este mai greu decît metalul din care provine, deşi el a pierdut flogistic, s-a emis ipoteza că flogisticul are o greutate negativă; adică prin pierderea lui corpurile devin mai grele. Printre cercetătorii remarcabili ai acestei epoci se numără Cavendish, care prepară hidrogenul din metale şi acizi şi care realizează prima dată sinteza apei din hidrogen şi oxigen, Priestley, care descoperă oxigenul, Scheele, descoperitorul azotului şi Black, care descoperă bioxidul de carbon şi lămureşte procesul de caustificare. Deşi susţinători convinşi ai teoriei flogisticului, ei au contribuit în mod decisiv la părăsirea ei, prin bogatul material pe care l-au adunat.

E p o c a m o d e r n ă începe de pe la anul 1748. Un eveniment important care marchează primele începuturi ale chimiei moderne este introducerea balanţei în cercetările de laborator. Folosirea balanţei a permis să se facă primele începuturi ale legării teoriei de practică. Ideile care nu au putut fi verificate în practică au fost nevoite să cedeze

locul altor ipoteze şi legi izvorîte din practică şi verificate prin practică. Tot acum începe să apară primele legi în chimie: legile lui Lomonosov, Lavoisier, Dalton, Avogadro, şi pentru prima dată chimia apare ca ştiinţă. Concepţia nouă a lui Lavoisier constă în explicarea rolului oxigenului în reacţiile de oxidare, în folosirea practică a noţiunii de element, în determinarea cantitativă a maselor substanţelor care reacţionează şi în părăsirea teoriei flogisticului.

Datorită lucrărilor lui Lavoisier a devenit posibilă găsirea legilor combinaţiilor chimice, înnoirea teoriei atomice pe baze cantitative şi crearea noţiunii de moleculă, descoperiri care au şi fost făcute în succesiune rapidă, în cei 2o de ani care au urmat după moartea lui Lavoisier. Pe această bază teoretică solidă s-a clădit apoi, în secolul al XIX-lea, edificiul măreţ al chimiei moderne, realizîndu-se într-un secol rezultate incomparabil mai importante decît în cele douăzeci de secole precedente.

Pe baza legilor obiective descoperite, chimia se dezvoltă rapid. În ultimii ani ai secolului al XIX-lea s-au descoperit fenomene noi care au modificat fundamental concepţiile existente despre materie, necesitînd remanieri importante ale noţiunilor de element şi de atom. Este vorba de descoperirea electronului de către J.J.Thomson în 1897, a radioactivităţii de către A.H.Becquerel în 1896, a radiului de către soţii Curie în 1898 şi a teoriei cuantelor de către M. Planck în 1900.

Pornind de la aceste descoperiri s-a intrat într-o nouă eră, era energiei nucleare, în care (fără a părăsi vechile probleme) cercetarea se ocupă de interiorul atomilor, culminînd în eliberarea energiei conţinute în aceştia şi în producerea de noi elemente.

Contribuţii deosebit de importante la dezvoltarea chimiei au fost aduse şi de oamenii de ştiinţă români, ca: P.Poni, care a pus bazele dezvoltării chimiei pe plan ştiinţific şi didactic în ţara noastră, N.Teclu, N.Costăchescu, G.G. Longinescu, dr. C. Istrati, dr. St.Minovici, Al. Obreja, V. Butureanu, C.V.Gheorghiu, R.Cernătescu, D.Tănăsescu. O remarca-

bilă contribuţie a fost adusă de acad. Gh.Spacu, ale cărui metode analitice au fost unanim recunoscute şi adoptate ca metode oficiale de control în diferite ţări. El îmbogăţeşte domeniul chimiei cu 243 de lucrări ştiinţifice originale, elaborate împreună cu colaboratorii săi.

Dintre aceia care au contribuit şi contribuie în prezent la dezvoltarea chimiei se citează: acad. I.Murgulescu, acad. C.Neniţescu, acad. R.Ripan, acad. C.Drăgulescu, acad. C.Simionescu, acad. E.Angelescu, prof. P.Spacu, prof. C. Macarovici, prof. I.Matei, membrii corespondenţi ai Academiei, prof. C.Liteanu, precum şi un număr mare de tineri cercetărori, elevi ai acestora.

NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE

Capitolul I

SUBSTANȚE. AMESTECURI. ELEMENTE CHIMICE

Materia este realitatea obiectivă ce există în afară și independent de conștiința noastră. Cunoștințele despre materie se obțin cu ajutorul organelor de simț, ajutate de anumite instrumente, care reprezintă o lărgire a posibilităților de percepere a organelor de simț. Proprietatea fundamentală a materiei este mișcarea, transformarea, dezvoltarea ei continuă. Nu se poate concepe materie fără mișcare și nici mișcare fără materie.

Porțiunea de materie cu formă proprie și volum determinat se numește corp (obiect).

1. SUBSTANȚE

Substanța este forma concretă de manifestare a materiei cu anumite proprietăți. Astfel, un pahar este un corp, iar sticla din care este alcătuit este o substanță. Corpurile pot fi formate din una sau mai multe substanțe. Substanțele sînt infinit de variate și deosebite prin aspectul lor. Astfel, apa, aerul, sulful, fierul etc. sînt substanțe, întrucît compoziția lor este totdeauna aceeași și nu poate fi schimbată fără a modifica substanța însăși. Substanțele se deosebesc între ele prin calitățile care le caracterizează și care se numesc proprietăți.

Substanțele sînt formate din particule extrem de mici, numite atomi, socotiți de vechii materialiști greci ca indivizibili, indestructibili și invariabili, ce se găsesc într-o

Fasc.2 cda 9918/1966

mişcare continuă şi spontană. Existenţa atomilor a fost dovedită atît prin metode chimice cît şi fizice. Ei au o compoziţie destul de complexă, fiind alcătuiţi dintr-un nucleu şi unul sau mai mulţi electroni.

Substanţe simple sînt substanţele care prin metode chimice de laborator obişnuite nu pot fi descompuse în altele. De exemplu, oxigenul, hidrogenul, clorul sînt substanţe simple, întrucît prin mijloace chimice nu se mai pot descompune. Substanţa simplă are molecula formată din atomi de acelaşi fel.

Substanţe compuse sînt substanţele care pot fi descompuse în altele sau care pot rezulta din combinarea altor substanţe. Astfel, oxidul roşu de mercur, care prin încălzire se descompune în două substanţe diferite, este substanţă compusă. Sulfura feroasă, care se obţine din combinarea fierului cu sulful, este tot o substanţă compusă. Substanţa compusă are molecula formată din atomi diferiţi.

Substanţa pură este substanţa care prezintă aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice în toată întinderea ei. Substanţa pură se caracterizează prin:

- proprietăţi fizice invariabile, adică în aceleaşi condiţii prezintă totdeauna aceleaşi constante fizice (punct de topire, punct de solidificare, greutate specifică etc.). De asemenea, culoarea, mirosul, gustul, forma cristalină, căldura specifică, conductibilitatea electrică, comportarea magnetică ş.a. sînt caracteristice pentru multe substanţe pure;
- compoziţie chimică bine determinată, indiferent de modul de obţinere.

Cînd substanţa este amestecată cu cantităţi mici de alte substanţe se spune că ea conţine acele substanţe ca impurităţi.

Impurităţile provoacă schimbarea constantelor fizice. Substanţele pure pot fi substanţe simple sau compuse. Majoritatea substanţelor compuse pure sînt caracterizate printr-o anumită stabilitate şi invariabilitate a proprietăţilor, în anumite limite de temperatură şi presiune. Prin depăşirea acestor limite, ele trec în alte substanţe, cu alte proprietăţi. Astfel, încălzind oxidul roşu de mercur la o anumită

temperatură, se descompune în oxigen şi mercur; sub acţiunea electricităţii, apa se descompune în oxigen şi hidrogen.

Purificarea substanţelor se face prin metode diferite. Astfel, două substanţe cu densităţi diferite - una lichidă şi cealaltă solidă, sau ambele lichide, dar nemiscibile între ele - se pot separa prin decantare. Un lichid se separă de impurităţi solide, prin filtrare, sau de substanţele dizolvate în el , prin distilare.O substanţă solidă se separă din soluţie prin evaporarea solventului sau prin cristalizare. Practic se consideră ca substanţă pură, în sensul chimic, acea substanţă care conţine cantităţi neînsemnate de impurităţi, încît prezenţa lor nu influenţează mărimea constantelor fizice ale substanţei considerate şi deci nu împiedică întrebuinţarea ei.

2. AMESTECURI

În general, în natură substanţele nu se află izolate şi nici în stare pură, ci sub formă de amestecuri. Amestecurile pot fi formate din două sau mai multe substanţe solide, lichide sau gazoase, formînd un sistem ce poate fi omogen sau eterogen. Caracteristic unui amestec este faptul că fiecare din substanţele componente îşi păstrează proprietăţile.

Se înţelege prin amestec omogen amestecul în care proprietăţile substanţelor, ca: densitate, compoziţie chimică, sînt constante în toate punctele. Deci, amestecurile omogene se caracterizează prin aceea că părţile componente nu se mai pot distinge cu ochiul liber sau cu instrumente optice. Astfel, zahărul sau sarea dizolvate în apă sînt amestecuri omogene.

Amestecul eterogen este acela în care proprietăţile substanţelor componente nu sînt constante în toate punctele lui, ele variind cu componenţii lor. De exemplu, nisipul cu apa, laptele, sîngele sînt sisteme eterogene. Amestecurile eterogene sînt formate dintr-un număr finit de componenţi omogeni,

care poartă numele de faze. De exemplu, laptele cuprinde două faze - apă şi grăsime.

Există sisteme care apar ca trepte de trecere între amestecurile omogene şi cele tipic eterogene. Acestea sînt sistemele coloidale.

Separarea componenţilor dintr-un amestec omogen. Amestecurile omogene de substanţe solide, lichide sau gazoase pot fi desfăcute cu uşurinţă în componenţi, obţinînd substanţe pure, prin diferite procedee:

a) În cazul unui amestec omogen solid, substanţele se pot separa şi purifica prin topire fracţionată, ridicînd treptat temperatura, iar dacă substanţele sînt sublimabile, prin sublimare fracţionată şi repetată.

b) Componentele unui amestec omogen lichid (ca apă şi alcool, ţiţei etc.) se pot separa prin distilare fracţionată sau prin solidificare fracţionată, cînd punctele lor de fierbere sau de solidificare diferă între ele cu cel puţin $1^{o}C$, condiţie necesară pentru ca separarea să fie posibilă. Altfel se obţin tot amestecuri.

Printre amestecurile omogene lichide se întîlneşte destul de des cazul în care amestecul fierbe la temperatură constantă, în care timp compoziţia lui şi a vaporilor nu variază. Un astfel de amestec se numeşte azeotrop. Compoziţia azeotropului se schimbă dacă distilarea se face la o altă presiune decît cea obişnuită.

c) Dintr-un amestec omogen gazos, componentele se pot separa prin difuziune, cînd ele au densităţi suficient de deosebite, sau preferabil prin lichefiere, urmată de distilare fracţionată.

d) Dintr-o soluţie, separarea substanţelor solide dizolvate se poate face fie prin cristalizări fracţionate, fie folosind solvenţi selectivi. Astfel, dacă se agită o soluţie apoasă de iod cu un solvent nemiscibil cu apa (eter, cloroform, sulfură de carbon etc.), în care iodul se dizolvă mai uşor, iodul va fi extras de solvent şi se vor forma două straturi: soluţia apoasă şi soluţia de solvent, care se pot separa cu pîlnia de separare. Prin această metodă de extracţie se poate doza cantitativ o substanţă dizolvată în solu-

ţia iniţială. Diferiţi solvenţi se folosesc şi în cazul separării unui amestec gazos.

Deci, prin procedeele amintite de separare se poate ajunge la substanţe pure.

Separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen. Problema separării amestecurilor eterogene este de primă importanţă în industrie. Amestecurile eterogene, fiind amestecuri de mai multe faze omogene, pentru a putea fi studiate, trebuie separate. Separarea lor se poate face prin procedee fizice sau chimice.

a) Amestecul solid-solid se poate separa prin mai multe procedee mecanice.

- Procedeul hidraulic se bazează pe diferenţa de greutate specifică a fazelor. Astfel, separarea aurului din nisipul aurifer se face prin trecerea acestuia - în prealabil sfărîmat - , antrenat de un curent de apă, prin jgheaburi prevăzute cu praguri cu cîlţi. Aurul, fiind mai greu, va fi oprit pe praguri, iar nisipul va fi dus de curentul de apă.

- Procedeul flotaţiei se bazează pe comportarea diferită a particulelor minerale la suprafaţa de separare a două faze. Unele substanţe au proprietatea de a fi puţin udate de apă şi plutesc la suprafaţa ei; ganga, din contra, se udă şi cade la fundul vasului.

Capacitatea de plutire sau flotabilitatea particulelor de minereuri este mărită într-un lichid devenit spumos, fie prin agitarea mecanică şi suflare de aer, fie prin adaosul unor substanţe spumante, o dată cu agitarea mecanică sau suflarea cu aer. Există diferite procedee de flotaţie. Interes tehnic prezintă flotaţia cu spumă, care constă în aderarea selectivă a particulelor minerale suspendate în apă, la suprafaţa bulelor de aer. În acest procedeu, prin suspensia în apă a minereului fin măcinat se trece un curent de aer. Particulele minerale aderă la bulele de aer şi se ridică împreună cu ele la suprafaţa lichidului, formînd spuma mineralizată, iar particulele de steril rămîn în lichid. Pentru a mări selectivitatea se adaugă în lichid reactivi de flotaţie, de obicei uleiuri conţinînd fenoli, care se adsorb pe suprafaţa particulelor minerale, impermeabilizîndu-le faţă de apă

şi fac posibilă aderarea lor la bulele de aer. Spuma ridicată la suprafaţă se colectează şi apoi concentratul se separă. Particulele de steril udate de apă cad la fund.

- Procedeul magnetic se bazează pe proprietăţile magnetice ale substanţelor. În acest procedeu se foloseşte minereul uscat şi fin pulverizat. Cu ajutorul unui magnet sau electromagnet se pot separa substanţele fero- şi paramagnetice de substanţele care constituie ganga (SiO_2; $CaCO_3$; $CaSO_4$ ş.a.) şi sînt diamagnetice, iar compuşii de fier sau mangan (oxidul, carbonatul ş.a.) sînt atrase de magnet.

- Dizolvarea selectivă (fracţionată) se bazează pe separarea unuia din componenţi cu ajutorul unui solvent selectiv. Astfel, din amestecul de fier şi sulf se poate separa sulful, dizolvîndu-l în sulfură de carbon. Fierul se separă apoi prin filtrare. Din soluţia de sulf în sulfură de carbon se obţine din nou sulful, prin evaporarea solventului.

- Metoda cristalizării fracţionate este des folosită în laborator şi industrie pentru purificarea anumitor substanţe. Ca exemplu, se poate menţiona purificarea NaCl din sarea de bucătărie. Sarea brută se dizolvă în apă, se separă prin filtrare materiile pămîntoase şi soluţia obţinută se concentrează prin evaporare. Se depune întîi NaCl aproape pură, sub formă de cristale cubice; în apele-mume rămîn dizolvate sărurile de potasiu, magneziu, calciu. Cristalele de NaCl se filtrează şi se repetă operaţia de dizolvare, evaporare şi cristalizare, de 2-3 ori, pînă se obţine NaCl foarte pură.

- Metoda sublimării se bazează pe proprietatea unor substanţe, ca iodul şi naftalina, de a sublima, separîndu-se de componenţii nesublimabili.

b) Amestecul solid-lichid se poate separa prin: sedimentare, decantare, centrifugare, filtrare.

- Sedimentarea şi decantarea. Dacă un amestec de nisip şi apă se lasă în repaus, din cauza greutăţii specifice mai mari a nisipului şi datorită acţiunii căderii libere, substanţa solidă se depune pe fundul vasului (sedimentare), iar deasupra rămîne lichidul limpede, care se poate transvaza uşor pe alt vas (decantare). Decantarea se poate face şi prin sifonarea lichidului de deasupra sedimentului.

- Centrifugarea. Sedimentarea unui solid care se găseşte în suspensie într-un lichid se poate face mai rapid prin acţiunea forţei centrifuge, în timpul căreia solidul se sedimentează foarte uşor, iar lichidul se decantează în mod obişnuit.

- Filtrarea. Componenţii unui amestec solid-lichid se pot separa şi prin filtrare, trecînd amestecul printr-un filtru corespunzător de hîrtie, pînză, vată sau material ceramic. Particulele solide mai mari decît porii filtrului sînt reţinute de filtru, formînd reziduul, iar lichidul trece prin acesta, constituind filtratul (soluţia filtrată). Filtrarea poate fi accelerată prin mărirea presiunii deasupra lichidului de filtrat (filtrare sub presiune) sau prin micşorarea presiunii sub filtru, realizată prin aspirarea filtratului (filtrare la vid). În industrie există diferite filtre-prese, iar în laboratoare, diferite dispozitive de filtrare în vid.

c) Alte amestecuri eterogene. Componentul solid din amestecul eterogen solid-gaz, cum ar fi particulele de carbon dispersate în gazele de furnal sau As_2O_3 în SO_2 de la cuptoa - rele de ars pirită, poate fi separat prin filtre cu vată, filtre electrice sau aspiratoare.

Componenţii din amestecul eterogen lichid-lichid se pot separa cu pîlnia de separare, prin centrifugare sau prin distilare.

Componentul gazos din amestecul lichid-gaz se poate separa prin mărirea temperaturii şi scăderea presiunii.

3. ELEMENTE CHIMICE

Totalitatea atomilor de aceeaşi specie formează un element chimic. În stare liberă, elementele nu se pot găsi decît sub formă de substanţe simple, formate din molecule rezultate din unirea atomilor de acelaşi fel. Se cunosc astăzi 103 elemente, dintre care 90 intră în compoziţia substanţelor existente în natură, restul fiind obţinute pe cale artificială.

Atomii fiecărui element se caracterizează prin numărul atomic Z (care reprezintă poziţia elementului în sistemul periodic, numărul sarcinilor pozitive din nucleu) şi numărul de masă A (care reprezintă masa sau greutatea sa).

Fiecare element poartă un nume, iar în scris are un simbol, format din prima literă sau din două litere ale numelui său latin. Simbolul chimic are o semnificaţie calitativă, indicînd denumirea unui singur element, şi una cantitativă, exprimînd un atom-gram din elementul respectiv.

Răspîndirea elementelor în natură. Elementele din natură, fie că se găsesc sub formă de substanţe compuse, fie sub formă de substanţe simple, sînt răspîndite în mod diferit: unele se găsesc în cantităţi mari, iar altele în cantităţi foarte mici.

Chimistului nu îi sînt accesibile decît acele elemente care se găsesc în litosferă pînă la o adîncime de circa 16 km, în hidrosferă pînă la circa 6 km şi în atmosferă pînă la 200-300 km. Prin noile cuceriri ale ştiinţei, astăzi se studiază părţile superioare ale atmosferei, precum şi spaţiul interplanetar, prin sateliţi artificiali şi rachete interplanetare.

Se poate admite că scoarţa pămîntului nu-şi schimbă compoziţia pînă la o adîncime de 16 km sub nivelul mării. Participarea elementelor în procente de greutate la alcătuirea straturilor pînă la această adîncime este redată în tabela 1,

Tabela 1

O	49,50%	C	0,087%
Si	25,80	Mn	0,085
Al	7,57	S	0,048
Fe	4,70	N	0,030
Ca	3,38	Rb	0,029
Na	2,63	F	0,028
K	2,41	Ba	0,026
Mg	1,95	Zr	0,021
H	0,88	Cr	0,019
Ti	0,41	Ni	0,015
Cl	0,19	Sr	0,014
P	0,09	V	0,014
	99,51%		0,416%
		Restul de elemente	0,074%

pentru 24 de elemente, în ordinea frecvenţei lor. După cum se vede, 12 elemente formează cea mai mare parte din scoarţa pământului (99,5%), iar 24 de elemente formează circa 99,9% din scoarţă. Celelalte elemente formează abia 0,1% din scoarţă. Dintre acestea fac parte o serie de elemente, ca: Zn, Cu, Sn, Pb etc., care, cu toate că sînt în cantitate aşa de mică, au însă o importanţă tehnică mare, avînd o largă întrebuinţare. Ele se găsesc în puţine locuri, însă concentrate în zăcăminte de unde se pot uşor extrage. Concentrarea elementelor are o însemnătate mare pentru practica metalurgică. Spre deosebire de aceste elemente, altele, ca: Ti, Zr, V, sînt dispersate şi nu formează în general zăcăminte.

Cu studiul răspîndirii elementelor în scoarţa pământului se ocupă geochimia, care are un rol deosebit de important, deoarece studiază şi cercetează subsolul, deschizînd astfel calea pentru descoperirea rezervelor de bogăţii minerale ale pământului, rezerve de care depinde dezvoltarea diferitelor ramuri industriale.

Din cele 90 de elemente care se găsesc în natură, numai 11 sînt în stare gazoasă: H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, O, N, două sînt lichide: Br şi Hg, iar celelalte sînt solide.

Structura globului pămîntesc. Din analiza meteoriţilor, a spectrelor asupra atmosferei solare, a astrelor şi nebuloaselor, precum şi din studiul asupra scoarţei pământului s-a dedus compoziţia straturilor profunde ale pământului. După ipoteza lui V.M.Goldschmidt, globul pământesc este format din 3 zone concentrice principale: litosfera, calcosfera şi zona centrală (siderosfera). Aceste zone se deosebesc prin grosime, densitate şi compoziţia lor chimică (fig.1). Astfel, miezul pământului pînă la o adîncime de 2 900 km de la centru către suprafaţă este compus mai mult din fier (90%) şi nichel (10%), cu o densitate medie de 8. Din studiul meteoriţilor, a căror

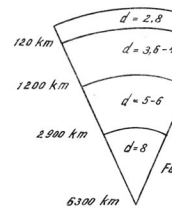


Fig.1

compoziţie cuprinde în majoritate fier-nichel, s-a ajuns la concluzia că şi siderosfera este la fel alcătuită. Zona de fier-nichel este înconjurată de o a doua zonă cu densitatea 5-6, compusă din oxizi şi sulfuri ai metalelor grele, ce se întinde de la 2 900 pînă la 1 200 km. Urmează apoi zona silicaţilor grei, de la 1 200 km la 120 km, cu o densitate de 3,6-4, şi apoi o zonă de 120 km pînă la suprafaţă, formată din silicaţi cu o densitate medie de 2,8. Această ultimă zonă s-a explorat pînă la o adîncime de 16 km, iar compoziţia este indicată în tabela 1.

Capitolul 2

LEGILE COMBINAȚIILOR CHIMICE

1. LEGEA CONSERVĂRII MASEI

Pe baza observațiilor făcute din lucrările sale, M.L. Lomonosov a enunțat în 1748 legea conservării masei substanțelor astfel: „Toate transformările în natură au loc astfel încît ceea ce se scoate dintr-un corp se adaugă unui alt corp".

În 1774, A.L.Lavoisier, prin experiențele asupra arderii metalelor în vase închise, formulează această lege în mod mai plastic: „În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci totul se transformă".

Experiențele lui Lavoisier au fost reluate apoi și de alți cercetători. Astfel, Landolt în 1908, lucrînd cu o eroare de o miime de miligram (10^{-6}), la balanță de mare sensibilitate, a confirmat încă o dată veridicitatea acestei legi, care se poate enunța și astfel: „În toate transformările chimice, masa totală a substanțelor care iau parte la reacție nu variază".

Întrucît sticla reține umiditatea în cantități variabile, experiențele s-au făcut într-un tub din cuarț în formă de V întors (fig.2). Se introduce în una din ramurile tubului o soluție de NaCl, iar în cealaltă o soluție de $AgNO_3$. Se închide gura tubului în O la flacără și după răcire se cîntărește la o balanță de mare precizie. Se înclină tubul astfel ca cele două soluții să vină în contact, apoi se cîntărește

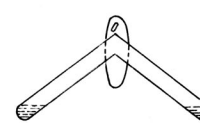


Fig.2

din nou. Se constată că masa totală este aceeaşi, deşi a avut loc o reacţie chimică prin care un sistem de substanţe a trecut în alt sistem de substanţe.

Aşadar, materia se transformă calitativ, dar rămîne cantitativ aceeaşi. Descoperirea acestei legi a constituit primul pas de încercare la descrierea cantitativă a unui proces chimic.

2. LEGEA PROPORŢIILOR DEFINITE (constanţei compoziţiei)

Pornind de la observaţia că la descompunerea uneia şi aceleiaşi substanţe se obţin totdeauna aceiaşi componenţi în aceleaşi cantităţi, Proust, după ce efectuase determinări cantitative asupra compoziţiei diferitelor substanţe, stabileşte în 1799 a doua lege a combinaţiilor chimice, care se enunţă astfel: „La formarea unei substanţe compuse, substanţele simple care iau parte la reacţie se combină totdeauna între ele în acelaşi raport de masă". Astfel, dacă pentru formarea sulfurii de fier se iau 32 g de sulf şi o cantitate mai mare de 56 g fier, numai 56 g se unesc cu 32 g de sulf, iar restul rămîne necombinat. Analog, nu intră în reacţie o cantitate mai mare de 32 g de sulf. Deci, sulful şi fierul se combină în raportul de masă 32 : 56 sau 4 : 7.

3. LEGEA PROPORŢIILOR MULTIPLE

Această lege se referă la cazul cînd din aceleaşi substanţe simple rezultă din reacţie substanţe compuse diferite. Ea a fost stabilită de Dalton în 1805 şi se enunţă astfel: „Dacă două substanţe simple formează între ele mai multe substanţe compuse, atunci diferitele cantităţi ale uneia dintre substanţele simple care se combină cu o cantitate dată din

cealaltă substanţă simplă se află într-un raport de numere întregi, mici". Această lege se poate explica la oxizii azotului (tabela 2).

Tabela 2

		Raport de combinare N:O
N_2O	protoxidul de azot	28 g N .... 16 g O 14 : 8 (1x8)
NO	oxidul de azot	14 g N .... 16 g O 14 :16 (2x8)
N_2O_3	trioxidul de azot	28 g N .... 48 g O 14 :24 (3x8)
NO_2	bioxidul de azot	14 g N .... 32 g O 14 :32 (4x8)
N_2O_5	pentoxidul de azot	28 g N .... 80 g O 14 :4o (5x8)

În aceşti compuşi azotul şi oxigenul se combină între ei în raporturile de 14:8 ; 14:16 ; 14 :24 ; 14 : 32 ;14 :40. În cei cinci oxizi, la aceeaşi cantitate de azot (14 g)corespund cantităţi diferite de oxigen (8, 16, 24, 32, 4o g).Aşadar, în aceste combinaţii cantităţile de oxigen se găsesc între ele în raporturile de 8:16:24:32:40, adică 1:2:3:4:5.

Există numeroase exemple de combinaţii alcătuite din aceiaşi componenţi. Astfel, sulful formează cu fierul trei compuşi (FeS; FeS_2; Fe_2S_3), în care ei se găsesc în raporturi diferite. În sulfura feroasă, 7 părţi fier se combină cu 4 părţi sulf; în pirită, proporţia între fier şi sulf este 7 la 8, iar în trisulfură, proporţia este de 7 la 6. Deci, fierul şi sulful se pot combina în raporturile de 7:4 ; 7:8; 7:6, iar cantităţile de sulf se găsesc între ele în raporturi de 4:8:6; adică 2:4:3.

Aceste legi întăresc concluzia că structura materiei este discontinuă.

4. LEGEA ECHIVALENŢILOR CHIMICI

Experimental s-a dovedit că la formarea apei raportul de combinare între hidrogen şi oxigen este 1:8, la acidul clorhidric 1:35,5, la amoniac 1:4,7. În mod similar, la oxidul de carbon raportul de combinare este 8:6, la oxidul de

magneziu 8:12, la oxidul de calciu 8:20 etc. Deci, şi în cazul compuşilor oxigenului, totdeauna aceeaşi cantitate de oxigen se combină cu cantităţi diferite din alte elemente. Astfel s-a ajuns la noţiunea de echivalent.

Numărul care arată cîte grame dintr-o substanţă simplă se combină cu 1,00797 g hidrogen, 7,9997 g oxigen sau înlocuiesc aceleaşi cantităţi de hidrogen, oxigen în combinaţiile lor se numeşte echivalentul chimic al elementului respectiv. Prin urmare, echivalentul hidrogenului este 1,00797, al oxigenului 7,9997, al clorului 35,453, al magneziului 12,156, al calciului 20,04 etc.

Echivalentul unei substanţe compuse reprezintă cantitatea din acea substanţă care reacţionează cu 1,00797 g hidrogen sau, în general, cu un echivalent al altei substanţe. Cantitatea de substanţă, exprimată în grame, numeric egală cu echivalentul ei chimic se numeşte echivalent gram sau val.

Încă înainte ca Proust să stabilească legea proporţii - lor constante, chimistul german Richter şi-a propus să calculeze cantitatea necesară dintr-un element care poate înlocui alt element dintr-o combinaţie oarecare. Pentru aceasta, el lua o cantitate determinată dintr-un element, pe care o considera drept unitate, şi stabilea pe rînd cantităţile din celelalte elemente care se uneau cu cantitatea considerată. Astfel, el a reuşit să enunţe legea echivalenţilor, care arată că: „Substanţele simple se combină şi se înlocuiesc între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor". Toate substanţele reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor. De aceea, pentru a determina echivalentul unei substanţe trebuie să se cunoască cu ce cantitate de altă substanţă - al cărei echivalent este cunoscut - reacţionează.

5. LEGEA VOLUMELOR CONSTANTE

Din studiul combinării substanţelor în stare gazoasă, la aceeaşi temperatură şi presiune, Gay-Lussac constatînd că, la formarea apei, între volumul oxigenului şi al hidrogenului

este o proporţie simplă, precum şi la combinarea altor gaze, ca hidrogen şi clor sau hidrogen şi azot, se găsesc aceleaşi raporturi simple pentru a forma HCl, respectiv NH_3, a stabilit (1808-1809) legea proporţiilor definite în volume sau legea volumelor constante, care se enunţă astfel: „Volumele a două gaze care se combină se află între ele, şi faţă de volumul combinaţiei rezultate într-un raport de numere întregi". Volumul combinaţiei gazoase rezultate este de obicei mai mic decît suma volumelor substanţelor ce intră în reacţie sau cel mult egal. Astfel:

Hidrogen	+	Clor	=	Acid clorhidric
1 volum		1 volum		2 volume
Hidrogen	+	Oxigen	=	Apă (vapori)
2 volume		1 volum		2 volume
Hidrogen	+	Azot	=	Amoniac
3 volume		1 volum		2 volume

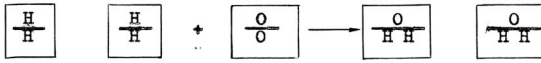
Legea volumelor constante a lui Gay-Lussac are aceeaşi semnificaţie ca legea proporţiilor definite a lui Proust.

6. TEORIA LUI AVOGADRO

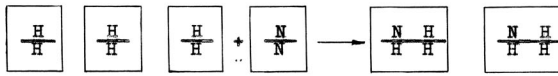
Mult timp s-a crezut că volume egale de gaze diferite la aceeaşi temperatură conţin un număr egal de atomi. În acest caz, la combinarea, de exemplu, a unui volum de hidrogen cu un volum de clor ar trebui să se formeze un volum de HCl, deoarece "atomul compus" al acestuia este format din un atom de clor şi un atom de hidrogen. Experimental se dovedeşte că HCl rezultat din reacţie ocupă două volume:

1 volum hidrogen — 1 volum clor — 2 volume HCl gazos

Aceeaşi nepotrivire se întîlnea şi în reacţiile dintre hidrogen şi oxigen sau hidrogen şi azot:



2 volume hidrogen + 1 volum oxigen → 2 volume H_2O vapori



3 volume hidrogen + 1 volum azot → 2 volume NH_3

Pentru a explica legea volumelor constante, în 1811, Avogadro a emis ipoteza după care elementele în stare gazoasă există sub formă de molecule formate din doi atomi şi că „volume egale de gaze diferite, la aceeaşi temperatură şi presiune, conţin acelaşi număr de molecule".

Cu ajutorul teoriei lui Avogadro se explică nu numai legea volumelor, dar şi volumul pe care-l ocupă un mol dintr-un gaz, precum şi masa absolută a atomului. Toate gazele, indiferent de natura lor chimică, au, la temperatură şi presiune constantă, acelaşi volum molar (egal cu 22,4 ℓ la 0^oC şi 1 at). El se calculează din raportul între masa moleculară M a gazului şi greutatea unui litru din gazul considerat d:

$$V = M/d.$$

Întrucît, conform teoriei lui Avogadro, volume egale de gaze diferite conţin acelaşi număr de molecule, în 22,4 ℓ dintr-un gaz la 0^oC şi 1 at se găsesc un număr constant de molecule. Numărul de molecule dintr-un mol de gaz, la 0^oC şi 1 at se numeşte numărul lui Avogadro. Este o constantă universală, se notează cu N şi este egal cu $6,023 \cdot 10^{23}$.

Raportul dintre masa atomică A şi numărul lui Avogadro dă masa absolută a atomului. Masa absolută a atomului de hidrogen este $A=1,00797/6,023 \cdot 10^{23} = 1,673 \cdot 10^{-24}$g.

Capitolul 3

MASE ATOMICE ŞI MOLECULARE. VALENŢA. ECUAŢII CHIMICE

Atomii şi moleculele, fiind particule materiale, au o masă a lor caracteristică. Masa absolută a atomilor fiind extrem de mică, Dalton a propus să se exprime masele atomilor în unităţi de masă relative, socotind masa atomului de hidrogen drept unitate. Din motive practice, această alegere a fost părăsită, iar masele atomice s-au determinat în raport cu O = 16, fiindcă mai puţine elemente formează combinaţii cu hidrogenul. Unitatea de masă atomică (1 UM) este considerată ca fiind a 16-a parte din masa atomului de oxigen.

Se înţelege deci prin **masa atomică** a unui element numărul care arată de cîte ori este mai greu atomul acelui element decît a 16-a parte din masa atomului de oxigen.

Atomii, unindu-se între ei, formează molecule ale căror mase sînt egale cu suma maselor atomice componente. Se înţelege prin **masă moleculară** a unei substanţe numărul care arată de cîte ori este mai grea o moleculă din acea substanţă decît a 16-a parte din masa atomului de oxigen.

În urma perfecţionării metodelor analitice s-a ajuns la concluzia că masa atomică a oxigenului, faţă de H = 1, este 15,87. Ar fi fost necesar deci să se recalculeze masele atomice ale multor elemente. S-a preferat de aceea să se menţină masele atomice determinate în raport cu O = 16, atribuindu-se în schimb hidrogenului masa mai mare 16:15,87 =1,00797. Această alegere prezintă în plus avantajul că, în scara aceasta, masele atomice ale elementelor au valori mai apropiate de numere întregi decît în scara H = 1.

Prin studiul transformărilor substanţelor radioactive s-a observat că unele elemente provenite din acestea au mase atomice diferite, deşi au proprietăţi chimice identice. O dată

cu introducerea spectrometrului de masă s-a constatat că multe elemente naturale sînt amestecuri de mai multe specii atomice, deosebindu-se prin masele lor. Acestea au fost numite izotopi. Cu puţine excepţii, elementele cunoscute sînt amestecuri de izotopi. Astfel, oxigenul este un amestec de izotopi ^{16}O:^{17}O:^{18}O în proporţie de 3 150:1:5. Amestecuri asemănătoare sînt şi azotul, clorul etc.

Cu ajutorul spectometrului de masă se determină cu mare exactitate masele fiecărui izotop individual. Masele atomice măsurate cu acest instrument au fost raportate la masa izotopului ^{16}O = 16,000, introducîndu-se astfel o nouă scară de mase atomice, numită scară fizică, deosebită puţin de scara chimică obişnuită, care este bazată pe amestecul de izotopi ai oxigenului. Unitatea de masă fizică este mai mare cu 1,000275 decît unitatea de masă chimică. Mult timp s-au folosit două scări de mase atomice, ceea ce prezintă inconvenientе practice. De aceea, în 1961 s-a introdus o scară de mase unică, a cărei bază de calcul al maselor atomice este a 12-a parte din masa izotopului ^{12}C. În noua scară, o unitate de masă atomică 1 UM = 1/12 din masa unui atom de carbon ^{12}C = 12,00000.

Cantitatea, în grame, dintr-un element egală numeric cu masa sa atomică se numeşte atom-gram, iar cantitatea, în grame, dintr-o substanţă simplă sau compusă egală numeric cu masa sa moleculară se numeşte moleculă-gram sau mol.

Numărul de atomi-gram sau de moli se calculează din raportul dintre masa elementului sau a substanţei respective şi masa sa atomică sau moleculară. Astfel, 26 g sodiu conţin 26/22,9898 atomi-gram sodiu.

Determinarea masei moleculare a diferitelor substanţe este funcţie directă de starea de agregare a substanţei. Astfel, pentru substanţele gazoase, lichide sau solide care se pot transforma în vapori, fără a se descompune, determinarea masei moleculare se poate face prin mai multe metode.

Calcularea masei moleculare a gazelor cu ajutorul densităţii. Este ştiut că $d = \frac{m_1}{m_2}$, unde m_1 şi m_2 sînt masele a două gaze.

Între densităţile unor gaze şi masele lor moleculare M există relaţia:

$$d = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \qquad (1)$$

din care scoţînd pe M_1 se obţine:

$$M_1 = d \cdot M_2, \qquad (2)$$

adică masa moleculară a unei substanţe gazoase este egală cu densitatea ei luată în raport cu altă substanţă gazoasă, înmulţită cu masa moleculară a celui de-al doilea gaz.

Densitatea unei substanţe gazoase se determină de obicei în raport cu hidrogenul sau aerul. Întrucît aerul este de 14,38 ori mai greu decît hidrogenul (masa moleculară a hidrogenului este 2,0159), masa lui moleculară medie se consideră a fi egală cu:

$$2,0159 \times 14,38 \simeq 29.$$

În acest caz:

$$d = \frac{M_1}{29}, \qquad (3)$$

iar:

$$M_1 = d_H \times 2,0159 \quad \text{sau} \quad M_1 = d_{aer} \times 29. \qquad (4)$$

Cu formula (3) se poate calcula densitatea gazelor. De exemplu:

$$d_{Cl_2} = 71/29 = 2,41; \quad d_{NH_3} = 17/29 = 0,59.$$

Calcularea masei moleculare a gazelor din ecuaţia generală a gazelor. Dacă în ecuaţia de stare a gazelor:

$$pv = nRT, \qquad (1)$$

în care n, numărul moleculelor de gaz, este egal cu raportul dintre masa m a gazului, exprimată în grame, şi valoarea masei lui moleculare M, adică:

$$n = \frac{m}{M} , \qquad (2)$$

înlocuind valoarea lui n în relaţia (1) se obţine:

$$pv = \frac{m}{M} \cdot RT , \qquad (3)$$

din care se scoate valoarea masei moleculare:

$$M = \frac{mRT}{pv} \quad \text{sau} \quad M = \frac{RT}{p} \cdot d \ (\text{deoarece } d = \frac{m}{v}).$$

Calcularea masei moleculare din volumul molar. Dacă se ia în considerare că un mol de gaz, în condiţii normale, ocupă volumul de 22,4 ℓ, atunci produsul dintre masa unui litru de gaz şi 22,4 dă masa moleculară a gazului respectiv.

Exemplu: Să se calculeze masa moleculară a azotului, cunoscînd că 1 ℓ azot cîntăreşte 1,2506 g:

$$M = 1{,}2506 \times 22{,}4 = 28.$$

Determinarea masei atomice a elementelor se face prin mai multe metode.

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii lui Avogadro. La gazele cu moleculele biatomice, cum sînt H_2, O_2, N_2, Cl_2 şi Br_2, J_2 (vapori), masa moleculară este egală cu dublul masei atomice.

Metoda aceasta dă rezultate exacte la gazele ideale, de exemplu, la oxigen şi azot. La gazele rare, masele atomice şi moleculare sînt identice, întrucît moleculele acestora sînt monoatomice. Substanţe lichide la temperatura obişnuită, bromul şi mercurul se pot aduce uşor în stare de vapori. Bromul, care se aseamănă mult în comportări cu clorul, este ca şi acesta biatomic. Mercurul este monoatomic.

Metoda lui Cannizaro. Metoda urmăreşte a afla cea mai mică cantitate de element care intră în moleculele diferiţi-

lor compuşi. Se determină întîi masa moleculară, cu ajutorul densităţii vaporilor, a unui număr cît mai mare din compuşii gazoşi sau uşor volatili ai elementului respectiv. Se determină apoi, prin analiză, cantitatea, în grame, din elementul respectiv conţinută într-un mol al fiecăruia din compuşii analizaţi. Valorile procentuale obţinute se raportează la masa moleculară a fiecărei substanţe. Cea mai mică cantitate a elementului respectiv găsită într-un mol al unuia din compuşii analizaţi se consideră masa atomică căutată.

Exemplu: să se determine masa atomică a azotului prin analiza compuşilor din tabela 3.

Se observă că toate cantităţile de azot conţinute în masa moleculară a compuşilor analizaţi sînt multipli de 14, care este chiar masa atomică a azotului.

Tabela 3

Compusul	Masa moleculară (rotunjită)	Conţinutul de azot %	Cantitatea de azot în g conţinută într-un mol-gram de substanţă
Protoxidul de azot N_2O	44	63,7	28 sau 2 x 14
Oxidul de azot NO	30	46,7	14 sau 1 x 14
Amoniacul NH_3	17	82,4	14 sau 1 x 14
Cionogenul $N \equiv C-C \equiv N$	52	53,8	28 sau 2 x 14
Ureea $O = C(NH_2)_2$	60	46,7	28 sau 2 x 14
Anilina $C_6H_5-NH_2$	93	15,05	14 sau 1 x 14
Acidul picric $C_6H_2OH(NO_2)_3$	232	18,1	42 sau 3 x 14
Urotropina $(CH_2)_6N_4$	140	40,0	56 sau 4 x 14

Calculul masei atomice după metoda Dulong-Petit. Metoda se foloseşte pentru determinarea masei atomice a elementelor în stare solidă sau a acelora care nu formează compuşi uşor volatili.

Dulong şi Petit au arătat că la elementele solide produsul dintre masa atomică A şi căldura specifică este constantă şi egală în medie cu 6,4:

A = 6,4 / căldura specifică.

Cifra 6,4, considerată la temperatura obişnuită, este căldura atomică şi se defineşte ca fiind cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui atom-gram cu $1^{o}C$.

Beriliul, borul, carbonul şi siliciul prezintă mari abateri de la această lege, la temperatura obişnuită. Metoda este aproximativă.

Pentru a stabili masa atomică exactă a unui element trebuie determinat echivalentul acestuia. Între echivalentul unui element şi masa sa atomică există relaţia:

masa atomică = echivalent x valenţa.

Exemplu. Să se determine masa atomică exactă a Mg, căldura specifică a Mg fiind 0,263:

A = 6,4/0,263 = 24,33.

Împărţind masa atomică aproximativă cu echivalentul, se obţine valenţa:

24,33 / 12,156 $\simeq$ 2 .

Masa atomică se află înmulţind echivalentul cu valenţa.

A = 12,156 x 2 = 24,312 .

V a l e n ţ a. Capacitatea atomului unui element de a uni sau substitui prin reacţii chimice un anumit număr de atomi de hidrogen sau de alt element, care are aceeaşi capacitate de combinare ca şi hidrogenul, se numeşte valenţă. Elementele care se combină cu 1,2,3, sau 4 atomi de hidrogen se numesc monovalente, respectiv bi-, tri- sau tetravalente;

de exemplu: HCl; H_2O; NH_3; CH_4. Valenţa elementelor se poate determina şi după capacitatea lor de combinare faţă de alte elemente, a căror valenţă este cunoscută. Astfel, din compuşii:

K_2O; MgO; B_2O_3; SnO_2; OsO_4 sau KF; MgF_2; BF_3; SnF_4 ; OsF_8,

s-a dedus că potasiul este monovalent, Mg bivalent, B trivalent, Sn tetravalent, Os octovalent.

Între masa atomică, echivalentul şi valenţa elementului există relaţia:

Valenţa = masa atomică/echivalent.

Cunoscînd valenţa elementelor, se poate stabili uşor formula diferiţilor compuşi în care ele intră sau, invers, din formulă se poate uşor calcula valenţa.

E c u a ţ i i c h i m i c e. Reacţiile chimice se scriu cu ajutorul ecuaţiilor chimice, în care în membrul întîi al ecuaţiei se trec reactanţii, iar în membrul al doilea, produşii de reacţie. Ecuaţia chimică are o semnificaţie calitativă (adică indică natura substanţelor care intră sau rezultă din reacţie) şi una cantitativă (indicînd numărul atomilor sau al moleculelor substanţelor care intră şi rezultă din reacţie), precum şi proporţia în greutate sau volume la gaze, în care elementele sau substanţele se combină pentru a forma alte substanţe. Astfel, ecuaţia care reprezintă sinteza amoniacului:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$$

arată calitativ că prin unirea azotului cu hidrogenul se formează amoniac, iar cantitativ arată că un mol azot (28,0134 g) reacţionează cu 3 moli hidrogen (6,04782 g), pentru a forma 2 moli amoniac (34,06122 g), sau că 22,4 ℓ azot (un volum) reacţionează cu 3 x 22,4 = 67,2 ℓ hidrogen (3 volume) şi formează 44,8 ℓ amoniac (două volume).

Ecuaţiile chimice se scriu ţinînd seama de legile generale ale chimiei şi nu sînt decît o prescurtare a acestora.

Calculul bazat pe ecuaţiile chimice în scopul determinării cantităţii substanţelor care intră şi care rezultă dintr-o reacţie se numeşte calcul stoichiometric.

Exemplu: Se tratează 440 g FeS cu HCl şi se cere:

Volumul gazului rezultat, măsurat în condiţii normale.

Volumul de aer (cu 21% oxigen) necesar arderii complete a gazului.

Rezolvare

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$

$$H_2S + 3/2\ O_2 = SO_2 + H_2O$$

88 g FeS ..... 22,4 ℓ H_2S

440 x

$x = 112\ \ell\ H_2S$

22,4 ℓ H_2S ..... necesită 3/2 · 22,4 ℓ oxigen

112 ℓ ..... y

$y = 168\ \ell$ oxigen

100 ℓ aer ..... 21 ℓ oxigen

z 168

$z = 840\ \ell$ aer

Cu ajutorul calculelor stoichiometrice se determină randamentul practic al reacţiei, comparativ cu cel teoretic. Randamentul reprezintă cantitatea de substanţă obţinută la sfîrşitul procesului chimic şi se calculează cu formula:

$$R\% = \frac{b}{a} \cdot 100\ ,$$

în care:

a este greutatea maximă a substanţei care se poate obţine teoretic în reacţia dată;

b - greutatea aceleiaşi substanţe obţinute practic.

În procesul tehnologic, b < a, iar R practic mai mic decît cel teoretic.

Capitolul 4

EFECTELE TERMICE ALE REACŢIILOR CHIMICE

Din studiul proceselor chimice posibile s-a constatat că orice transformare chimică este însoţită de degajare sau absorbţie de energie, de cele mai multe ori sub formă de energie termică, a cărei cantitate poate fi măsurată şi exprimată în calorii.

Reacţiile chimice însoţite de degajare de căldură sînt numite reacţii exoterme, iar cele însoţite de absorbţie de căldură sînt numite endoterme.

Căldura de reacţie. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită, într-o reacţie chimică, cu alte cuvinte efectul termic al reacţiei, depinde de natura reactanţilor; se notează, în general, cu q şi se determină cu ajutorul calorimetrului.

Efectul termic produs în timpul reacţiei chimice se numeşte căldură de reacţie şi are valoare constantă, dacă condiţiile în care are loc reacţia - temperatura, presiunea, starea de agregare a substanţelor - se menţin neschimbate. Căldura de reacţie se raportează la un mol-gram de substanţă şi se exprimă în kcal/mol.

Ecuaţiile chimice la care se indică şi efectele termice respective se numesc ecuaţii termochimice.

Întrucît efectul termic al reacţiei chimice depinde de starea de agregare a substanţelor care reacţionează şi care rezultă din reacţie, în termochimie se indică starea de agregare a substanţelor, trecînd în paranteză, jos în dreapta, simbolurilor literele g, ℓ, s (gaz, lichid, solid).

În termochimie şi tehnică, efectul termic se notează, în cazul reacţiilor exoterme cu semnul +, iar în cazul reacţii-

lor endoterme cu semnul -, pe cînd în termodinamică, aceste efecte sînt notate invers.

De exemplu, la formarea unui mol de CO_2 se eliberează 94,05 kcal:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}05 \text{ kcal.}$$

Tot aşa, la formarea unui mol de NO se absorb 21,6 kcal:

$$1/2\ N_2 + 1/2\ O_2 = NO - 21{,}6 \text{ kcal.}$$

Căldura de formare se defineşte drept cantitatea de căldură degajată sau absorbită la formarea unui mol-gram de compus chimic din elementele componente. Căldura de formare raportîndu-se la un mol de produs chimic se exprimă în kcal/mol. Astfel, căldura de formare a CO_2 este căldura de reacţie a combinării carbonului cu oxigenul. Căldura de formare depinde de condiţiile de efectuare a reacţiilor (temperatură, presiune). Obişnuit, ea se raportează la condiţiile standard, înţelegînd prin acestea temperatura de 25°C (298°K), iar presiunea 1 at, şi se numeşte căldură standard.

Căldura de combustie (ardere). Cantitatea de căldură care se produce la arderea completă a unui mol de substanţă se numeşte căldură de combustie (ardere). Ea se determină cu bomba calorimetrică, în care substanţa este arsă în atmosferă de oxigen, sub presiune.

Toate calculele termochimice se bazează pe două legi:

Prima lege (Lavoisier-Laplace) se enunţă astfel: „Cantitatea de căldură absorbită sau degajată la descompunerea unei substanţe compuse în componenţii ei este legată cu aceeaşi cantitate de căldură absorbită sau degajată la formarea ei din componenţi". Deci căldura de descompunere a unei substanţe este numeric egală cu căldura ei de formare, dar cu semn opus.

A doua lege descoperită de Hess se enunţă astfel: „Efectul termic al unei reacţii chimice este acelaşi, indiferent dacă reacţia se produce într-o singură etapă sau în mai multe".

Astfel, căldura de formare a CO_2 este 94,05 kcal, indiferent dacă oxidarea carbonului se face direct la CO_2 (a)sau dacă întîi se formează CO, care se oxidează apoi la CO_2 (b):

$$\begin{array}{lll} \text{(a)} & C + O_2 & = CO_2 + 94{,}05 \text{ kcal} \\ \text{(b)} & C + 1/2\ O_2 = CO & + 26{,}42 \text{ kcal} \\ & CO + 1/2\ O_2 = CO_2 & + 67{,}63 \text{ kcal} \\ \text{Total} & C + O_2 & = CO_2 + 94{,}05 \text{ kcal} \end{array}$$

Din legea lui Hess se deduc următoarele:

- căldura de formare a unei substanţe nu depinde de metoda de obţinere a acesteia;

- efectul termic al reacţiei este egal cu suma algebrică a căldurilor de formare a produşilor de reacţie, minus suma algebrică a căldurilor de formare a reactanţilor.

Notîndu-se cu q_1, q_2, q_3 căldurile de formare ale reactanţilor şi cu q_1', q_2', q_3' căldurile de formare ale produselor de reacţie, atunci efectul termic Q al reacţiei este:

$$Q = (q_1' + q_2' + q_3') - (q_1 + q_2 + q_3).$$

Călduri latente. Efectele termice ale unei reacţii chimice depind de starea de agregare a substanţelor. Astfel,căldura necesară pentru formarea unui mol de apă lichidă - în condiţii standard - este de 68,32 kcal:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O\ (\ell) + 68{,}32 \text{ kcal},$$

pe cînd căldura de formare a unui mol de apă vapori (tot în condiţii standard) este de 57,80 kcal:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O\ (g) + 57{,}80 \text{ kcal}.$$

Diferenţa 68,32 - 57,80 = 10,52 kcal a fost necesară pentru a vaporiza un mol de apă lichidă. Similar, trecerea unei substanţe din stare lichidă în solidă este însoţită de un efect termic.

Căldurile absorbite sau eliberate în timpul proceselor de topire, vaporizare, sublimare, transformare poliformă (şi procesele inverse: de solidificare, condensare) reprezintă căldurile latente de topire, vaporizare, sublimare etc. ale substanţelor respective. Ele se produc fără schimbarea temperaturii substanţei. Căldurile latente se exprimă în calorii pe atom-gram de element, calorii pe mol sau calorii pe gram de substanţă.

Căldura de dizolvare. Dizolvarea diferitelor substanţe este însoţită de degajare sau absorbţie de căldură. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanţă se numeşte căldură de dizolvare. Căldura de dizolvare este pozitivă atunci cînd energia consumată pentru a desprinde moleculele sau ionii din reţeaua cristalină este mai mare decît energia eliberată în interacţiunea moleculelor sau ionilor cu solventul şi este negativă dacă această energie din urmă este mai mică.

Dacă la dizolvare se petrece o reacţie chimică între substanţă şi solvent, de exemplu, se solvatează ionii unui electrolit, se formează un hidrat sau se ionizează un compus covalent, căldura degajată sau absorbită în aceste procese este cuprinsă în căldura de dizolvare măsurată. Asemenea procese se observă mai ales la dizolvarea electroliţilor în apă. În acest caz, căldura de dizolvare depinde de cantitatea de apă în care s-a dizolvat substanţa atingînd un maxim la diluţie infinită.

Dizolvarea lichidelor este însoţită de o degajare de căldură; la fel, la dizolvarea gazelor.

Căldura de neutralizare a tuturor acizilor şi a bazelor tari, în soluţie apoasă, la diluţie infinită, este totdeauna aceeaşi, anume 13,7 kcal/mol (la 18° şi 1 at). Aceasta dovedeşte că la neutralizarea acizilor tari cu baze tari, în mediu apos, are loc întotdeauna aceeaşi reacţie:

$$H^+ + HO^- = H_2O + 13{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

În mediu neapos, aceste călduri sînt diferite, iar în cazul acizilor slabi şi bazelor slabe, sînt mai mici.

Capitolul 5

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Creşterea numărului de elemente descoperite a adus după sine necesitatea clasificării lor, care să uşureze cercetările ulterioare.

Încă de multă vreme s-a constatat că proprietăţile chimice ale elementelor şi chiar multe din cele fizice variază periodic. Cauza acestor repetări era iniţial atribuită masei atomice. La creşterea masei atomice cu o anumită cantitate, proprietăţile elementelor se schimbă. Aşadar, proprietăţile elementelor erau considerate funcţii periodice de masa lor atomică. Mai tîrziu, în urma lucrărilor lui Moseley şi ulterior prin lucrările lui Bohr privind structura atomului, s-a stabilit că periodicitatea proprietăţilor elementelor depinde de structura straturilor electronice ale atomilor, care este funcţie de numerele atomice ale elementelor; din această cauză, legea periodicităţii, care este o lege fundamentală a naturii, pe baza căreia s-a alcătuit sistemul periodic, se formulează astfel: proprietăţile elementelor sînt funcţii periodice ale numărului lor atomic.

Pe baza repetărilor proprietăţilor elementelor în funcţie de masa atomică, în 1828, Döbereiner propune o clasificare a elementelor în grupe de trei, numite triade, şi arată că masa atomică a elementului din mijlocul triadei este aproximativ egală cu media aritmetică a maselor atomice ale elementelor extreme. De exemplu:

$$Na = \frac{Li+K}{2} = \frac{7+39}{2} = 23; \quad Sr = \frac{Ca+Ba}{2} = \frac{40,08+137,36}{2} = 88,72.$$

Din toate elementele cunoscute, el a reuşit să formeze numai 5 triade (Li, Na, K; Ca, Sr, Ba; P, As, Sb; S, Se, Te; Cl, Br, J).

În 1862, Chancourtois propune o clasificare în spaţiu a elementelor, aşezîndu-le după masele atomice într-o spirală înfăşurată pe un cilindru, astfel încît elementele cu proprietăţi asemănătoare se aşezau unele sub altele.

În 1864, John Newlands aşază elementele în ordinea crescîndă a maselor atomice(gazele rare nu erau încă descoperite) şi arată că tot al optulea element posedă însuşiri asemănătoare cu primul, indiferent de la care se începe numărătoarea. Newlands a numit această regularitate regula octavelor. El a format 8 octave, din care primele trei sînt:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Dacă în primele două octave şi parte în a treia proprietăţile pe verticală corespund, începînd cu sfîrşitul celei de-a treia octave ele nu mai corespund. Greşelile făcute de Newlands, care au dus la un impas încercarea lui de clasificare a elementelor, au fost următoarele:

- schimbă în mod arbitrar fără justificare ordinea crescîndă a maselor atomice;
- nu ţine seama de existenţa unor elemente încă nedescoperite, aşa că în sistemul său toate locurile erau ocupate, ca şi cum toate elementele ar fi fost cunoscute;
- aşază uneori arbitrar cîte două elemente pe acelaşi loc sau lasă locuri goale.

Din aceste motive, nici sistemul lui nu dăinuie.

Ţinînd seama de masa atomică a elementelor, dar şi de proprietăţile lor fizice şi chimice şi de repetarea acestora după un număr de elemente (periodicitatea), D.I.Mendeleev a alcătuit în 1869 un tabel al elementelor grupate în 17 coloane sau grupe, care se aseamănă oarecum cu forma lungă a sistemului periodic, în care erau cuprinse cele 63 de elemente cunoscute pe timpul său (gazele rare nu erau descoperite),de

la cel mai uşor, hidrogenul, la cel mai greu, uraniul. În 1871, Mendeleev reduce numărul coloanelor la 8, prin regruparea elementelor din perioadele mari pe două rînduri şi introducerea în coloana a 8-a a cîte trei elemente în acelaşi rînd, alcătuind forma scurtă a tabelului său, în care de asemenea periodicitatea era respectată. Pe baza acestui tabel a fost întocmit actualul sistem periodic al elementelor. Un tabel asemănător a fost alcătuit în acelaşi an de Lothar Meyer.

Mendeleev a prevăzut existenţa unor elemente nedescoperite la data alcătuirii tabelului, pentru care lasă locuri goale, pe care le denumeşte eka-elemente şi pentru care el prevede proprietăţi fizice şi chimice. Aşa este cazul eka-borului (scandiu), eka-aluminiului (galiul) şi eka-siliciului (germaniu) fiind aşezate în sistem după aluminiu, după bor, respectiv după siliciu.

Mai tîrziu s-au descoperit şi alte elemente care au fost aşezate în sistemul periodic după uraniu, numite transuranice, ajungîndu-se astfel la 103 elemente, cîte se cunosc în prezent.

Mendeleev, pe baza asemănării ansamblului proprietăţilor elementelor, face două inversiuni în modul de aranjare a acestora după ordinea crescătoare a maselor atomice. Astfel, inversează Ni cu Co şi Te cu J.

Sistemul periodic al elementelor în forma lui scurtă actuală, este format din 7 perioade şi 9 grupe (tabela 4).

O perioadă cuprinde toate elementele care se găsesc în acelaşi şir orizontal, între două gaze rare succesive. Începînd cu perioada 4, elementele sînt trecute pe două şiruri.

Perioada 1 cuprinde două elemente: H la început şi He la sfîrşit. Perioada 2 (de la Li la He) şi perioada 3 (de la Na la Ar) cuprind cîte 8 elemente şi formează perioadele scurte ale sistemului. Perioada 4 (de la K la Kr)şi perioada 5 (de la Rb la Xe) cuprind cîte 18 elemente şi se numesc perioade lungi. Perioada 6 (de la Cs la Rn) cuprinde 32 de elemente şi este cea mai lungă perioadă. Aici sînt încadrate 14 elemente cu Z cuprins între 58 şi 71, cu proprietăţi care se aseamănă cu lantanul şi se numesc lantanide sau elemente

CLASIFICAREA PERIODICĂ A ELEMENTELOR

	GRUPA I A	B	GRUPA II A	B	GRUPA III A	B	GRUPA IV A	B	GRUPA V A	B	GRUPA VI A	B	GRUPA VII A	B	GRUPA VIII	GRUPA 0	
0																0 Nn NEUTRON 1,0088	0
1	1 H HIDROGEN 1,00797 (a)															2 He HELIU 4,0026	1
2	3 Li LITIU 6,939		4 Be BERILIU 9,0122		5 B BOR 10,811 (a)		6 C CARBON 12,01115 (a)		7 N AZOT 14,0067		8 O OXIGEN 15,9994 (a)		9 F FLUOR 18,9984			10 Ne NEON 20,183	2
3	11 Na SODIU 22,9898		12 Mg MAGNEZIU 24,312		13 Al ALUMINIU 26,9815		14 Si SILICIU 28,086 (a)		15 P FOSFOR 30,9738		16 S SULF 32,064 (a)		17 Cl CLOR 35,453 (b)			18 Ar ARGON 39,948	3
4	19 K POTASIU 39,102	29 Cu CUPRU 63,54	20 Ca CALCIU 40,08	30 Zn ZINC 65,37	21 Sc SCANDIU 44,956	31 Ga GALIU 69,72	22 Ti TITAN 47,90	32 Ge GERMANIU 72,59	23 V VANADIU 50,942	33 As ARSEN 74,9216	24 Cr CROM 51,996 (b)	34 Se SELENIU 78,96	25 Mn MANGAN 54,9381	35 Br BROM 79,909 (b)	26 Fe FIER 55,847 (b) 27 Co COBALT 58,9332 28 Ni NICHEL 58,71	36 Kr KRIPTON 83,80	4
5	37 Rb RUBIDIU 85,47	47 Ag ARGINT 107,870 (b)	38 Sr STRONȚIU 87,62	48 Cd CADMIU 112,40	39 Y YTRIU 88,905	49 In INDIU 114,82	40 Zr ZIRCONIU 91,22	50 Sn STANIU 118,69	41 Nb NIOBIU 92,906	51 Sb ANTIMONIU 121,75	42 Mo MOLIBDEN 95,94	52 Te TELUR 127,60	43 Tc TEHNEȚIU	53 I IOD 126,9044	44 Ru RUTENIU 101,07 45 Rh RODIU 102,905 46 Pd PALADIU 106,4	54 Xe XENON 131,30	5
6	55 Cs CESIU 132,905	79 Au AUR 196,967	56 Ba BARIU 137,34	80 Hg MERCUR 200,59	57 La LANTAN 138,91	81 Tl TALIU 204,37	72 Hf HAFNIU 178,49	82 Pb PLUMB 207,19	73 Ta TANTAL 180,948	83 Bi BISMUT 208,980	74 W WOLFRAM 183,85	84 Po POLONIU	75 Re RENIU 186,2	85 At ASTATIN	76 Os OSMIU 190,2 77 Ir IRIDIU 192,2 78 Pt PLATINĂ 195,09	86 Rn RADON	6
7	87 Fr FRANCIU		88 Ra RADIU		89 Ac ACTINIU 96 Cm CURIU 248		90 Th TORIU 232,038		91 Pa PROTACTINIU		92 U URANIU 238,03						7

Lantanide	57 La LANTAN 138,91	58 Ce CERIU 140,12	59 Pr PRASEODIM 140,907	60 Nd NEODIM 144,24	61 Pm PROMEȚIU	62 Sm SAMARIU 150,35	63 Eu EUROPIU 151,96	64 Gd GADOLINIU 157,25	65 Tb TERBIU 158,924	66 Dy DISPROSIU 162,50	67 Ho HOLMIU 164,930	68 Er ERBIU 167,26	69 Tm TULIU 168,934	70 Yb YTERBIU 173,04	71 Lu LUTEȚIU 174,97
Uranide	92 U URANIU	93 Np NEPTUNIU	94 Pu PLUTONIU	95 Am AMERICIU	Curide	96 Cm CURIU	97 Bk BERKELIU	98 Cf CALIFORNIU	99 Es EINSTEINIU	100 Fm FERMIU	101 Md MENDELEEVIU	102 No NOBELIU	103 Lw LAWRENȚIU				

MASELE ATOMICE RELATIVE RAPORTATE LA $^{12}C = 12$

ale pămînturilor rare. Perioada 7 cuprinde 17 elemente de la Fr la Lw.

Începînd cu perioada 4, elementele sînt grupate în două şiruri, primul şir cuprinde elementele de la K la Ni, iar al doilea de la Cu la Kr. Perioada 5 cuprinde de asemenea două şiruri, primul de la Rb la Pd, iar al doilea de la Ag la Xe. Perioada 6 cuprinde primul şir de la Cs la Pt şi al doilea de la Au la Rn. Perioada 7 este încă incompletă, cuprinde pînă în prezent un şir alcătuit din 17 elemente, dintre care numai 6 sînt elemente naturale.

Numărul elementelor dintr-o perioadă se calculează cu ajutorul relaţiei lui Rydberg : $A = 2n^2$, în care n are valoarea unu în perioada 1 ($A = 2 \cdot 1^2 = 2$); doi în perioadele 2 şi 3 ($A = 2 \cdot 2^2 = 8$), trei în perioadele 4 şi 5 ($A = 2 \cdot 3^2 = 18$) şi patru în perioadele 6 şi 7 ($A = 32$).

Elementele dintr-o perioadă se deosebesc unele de altele şi deosebirile sînt cu atît mai mari cu cît ele sînt mai depărtate între ele. De exemplu: Na şi Cl.

Toate perioadele, în afară de prima, încep cu un metal alcalin puternic electropozitiv, care are un singur electron de valenţă şi se încheie cu un gaz rar, ce are 8 electroni de valenţă. În perioade există anumite inversiuni ale maselor atomice, şi anume: între Ar şi K, Te şi J, Co şi Ni, Th şi Pa. Prin determinarea numărului de ordine Z pentru toate elementele din sistemul periodic s-a dovedit justeţea inversiunilor făcute şi s-a găsit confirmarea pentru aşezarea lantanidelor în aceeaşi căsuţă, aceasta făcîndu-se în ordine crescătoare a lui Z.

O grupă cuprinde elementele ce se găsesc în acelaşi şir vertical şi care au proprietăţi înrudite. Se notează cu cifre romane de la I la VIII şi O. Primele 7 grupe sînt împărţite în grupe principale, notate cu a, şi grupe secundare sau subgrupe, notate cu b. Elementele din grupa a VIII-a urmează după cele din subgrupa a VII-a, b şi sînt aşezate cîte trei în acelaşi şir orizontal, în perioadele 4,5,6. Grupele principale conţin atît metale cît şi nemetale, iar grupele secundare, numai metale. Grupa zero este alcătuită din 6 gaze rare: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Ele marchează trecerile

dintre perioade, sînt precedate de un element maximal heptavalent (nemetal, electronegativ) şi sînt urmate de un element monovalent (metal electropozitiv).

Numai elementele care se găsesc în aceeaşi subgrupă arată analogia ce există între ele. Între grupe şi subgrupe există deosebiri care sînt cu atît mai mari cu cît ele sînt situate mai aproape de marginile sistemului. Astfel, elementele subgrupei I a: Li, Na, K, Rb şi Cs, sînt mult deosebite de elementele subgrupei I b : Cu, Ag, Au; de asemenea, elementele subgrupei a VII-a : F, Cl, Br şi J, se deosebesc de cele din subgrupa VII b : Mn, Tc şi Re. Deşi clorul şi manganul formează oxizii Cl_2O_7, respectiv Mn_2O_7, halogenii se deosebesc mult de elementele din subgrupa VII b.

Periodicitatea proprietăţilor chimice. Dintre proprietăţile chimice ale elementelor, cea mai importantă funcţie periodică este valenţa. Elementele din aceeaşi grupă au aceeaşi valenţă maximă în combinaţiile cu hidrogenul, oxigenul şi halogenii. Valenţa elementelor faţă de hidrogen în perioade este următoarea: de la grupa I pînă la a IV-a inclusiv creşte şi este gală cu numărul grupei. Astfel, în grupa I, LiH; NaH; KH, adică EH. În grupa a II-a, BeH_2, CaH_2, adică EH_2. În grupa a III-a, AlH_3, GaH_3, adică EH_3. În grupa a IV-a, CH_4, SiH_4, GeH_4, adică EH_4. De la grupa a IV-a la a VII-a, valenţa elemente - lor faţă de hidrogen scade cu creşterea numărului grupei astfel:

În grupa a V-a NH_3; PH_3; AsH_3, adică EH_3. În grupa a VI-a H_2O; H_2S; H_2Se, adică H_2E. În grupa a VII-a HF, HCl, HBr, HJ, adică HE. Combinaţiile hidrogenate formate sînt hidruri metalice cu caracter salin, substanţe gazoase sau lichide uşor volatile.

Valenţa elementelor faţă de oxigen (valenţa maximă) este dată de numărul grupei şi creşte de la unu la opt astfel: Na_2O; MgO; Al_2O_3; SiO_2; P_2O_5; SO_3; Cl_2O_7; RuO_4, cu excepţia fluorului, bromului, cuprului, argintului, aurului şi a elementelor din grupa a VIII-a fără osmiu şi ruteniu.

Deoarece în aprecierea valenţei faţă de oxigen şi hidrogen se pot strecura erori, oxigenul formînd şi combinaţii peroxidice (de exemplu SO_4, în care sulful aparent are valenţa 8),

iar cu hidrogenul, o serie de metale dau compuşi în care nu se respectă raportul stoichiometric, s-a recurs la un element tipic monovalent, fluorul. Numărul maxim de atomi de fluor cu care se combină un element este valenţa lui maximă. Valenţa elementelor faţă de fluor creşte în perioadă şi este egală cu numărul grupei.

Tabela 5

Grupa principală	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Formula hidrurilor	EH	EH_2	EH_3	EH_4	EH_3	EH_2	EH	-
Formula oxizilor superiori	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Formula compuşilor cu fluorul	EF	EF_2	EF_3	EF_4	EF_5	EF_6	EF_7	EF_8

În tabela 5 se dau formulele generale ale combinaţiilor pe care le formează elementele din grupele principale ale sistemului periodic, cu oxigenul, hidrogenul şi fluorul. Cu E s-a notat elementul respectiv din fiecare grupă.

Caracterul electrochimic. In perioade, caracterul electropozitiv (metalic), adică tendinţa de a ceda electronii, scade de la stînga spre dreapta şi implicit creşte în acelaşi sens caracterul electronegativ (nemetalic), adică tendinţa de a cîştiga electroni. Aceasta înseamnă că în partea stîngă a sistemului periodic sînt elemente puternic electropozitive, cu caracter metalic pronunţat. În grupe, caracterul electropozitiv creşte de sus în jos şi implicit în acelaşi sens scade caracterul electronegativ, astfel elementul cel mai electropozitiv se află în partea stîngă jos a sistemului periodic (Cs), iar elementul cel mai electronegativ este fluorul, care se află în partea dreaptă sus. Concomitent, în grupă caracterul nemetalic scade; astfel, în grupa a VII-a cel mai pronunţat nemetal este fluorul, caracterul descrescînd spre iod.

În grupele de mijloc şi mai ales în grupa a IV-a, trecerea de la caracterul electronegativ al capului de grupă, car-

bon, la caracterul electropozitiv se face de sus în jos. Astfel, carbonul este tipic nemetal, siliciul are caracter de nemetal şi metal, germaniul are la fel ambele caractere, iar staniul şi plumbul sînt metale tipice.

Elementele cu caracter metalic sînt despărţite de cele cu caracter nemetalic de o diagonală care trece de la B la Si, As, Te şi At. Cu cît elementele au caracter electrochimic mai opus, cu atît probabilitatea de a se combina între ele este mai mare, de exemplu Cs cu F; Na cu Cl, iar compuşii respectivi sînt mai stabili.

Caracterul bazic al hidroxizilor variază astfel: în grupele principale, caracterul bazic al hidroxizilor creşte de sus în jos, pe măsură ce creşte caracterul electropozitiv al elementului. Astfel: Be $(OH)_2$ e amfoter, Mg $(OH)_2$ are caracter slab bazic, Ca $(OH)_2$ caracter bazic mai pronunţat, Sr$(OH)_2$ caracter puternic bazic şi Ba$(OH)_2$ caracter foarte puternic bazic.

În perioadă, caracterul bazic al hidroxizilor scade, pentru ca treptat să apară caracterul acid al combinaţiilor. Astfel, LiOH are caracter bazic pronunţat, Be$(OH)_2$ este amfoter, $B(OH)_3$ este acid slab etc. De la grupa a IV-a începe caracterul acid.

Caracterul acid, de tipul H_nX, în perioade creşte cu creşterea lui Z; de exemplu, H_2S este acid slab, pe cînd HCl este acid tare.

În grupă, caracterul acid de tipul H_nX creşte de sus în jos, astfel tăria acizilor halogenaţi creşte de la HF la HJ. În ceea ce priveşte stabilitatea hidracizilor, aceasta creşte în perioade de la stînga spre dreapta, iar în grupe de jos în sus.

La acizii oxigenaţi în perioade, tăria acidului creşte de la stînga spre dreapta, iar în grupe scade de sus în jos. Stabilitatea acizilor oxigenaţi creşte în grupe de sus în jos.

H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$	Tăria acidului scade în grupe
H_4SnO_4	H_3SbO_4	H_2TeO_4	HJO_4	

Tăria acidului creşte în perioadă

La elementele polivalente, stabilitatea compuşilor corespunzători valenţei superioare scade în grupă şi creşte tendinţa de a da compuşi stabili în valenţă inferioară. De exemplu, Pb formează doi oxizi PbO şi PbO_2. Acest din urmă oxid în care Pb este tetravalent este instabil, trecînd în oxidul cu valenţa doi stabil.

În grupele secundare, la elementele polivalente caracterul electropozitiv variază cu valenţa, şi anume în valenţă inferioară elementele au caracter metalic pronunţat. Astfel, manganul în valenţa 2 are caracter metalic şi stabil, în valenţa 4 caracter nemetalic instabil, în valenţa 6 caracter nemetalic instabil, în valenţa 7 caracter nemetalic stabil.

În grupele secundare, caracterul electropozitiv variază invers ca în cele principale, adică scade de sus în jos. Astfel, Cu este cel mai electropozitiv, iar Au cel mai puţin electropozitiv.

Toate elementele din grupele secundare sînt metale cu caracter electropozitiv slab. Ele poartă numele de metale tranziţionale. Nu se observă la aceste elemente o creştere a bazicităţii, paralelă cu creşterea masei atomice, ca la elementele grupelor principale. Majoritatea metalelor tranziţionale apar, în compuşii lor, în mai multe stări de valenţă.

Periodicitatea proprietăţilor fizice. Proprietăţile fizice ale elementelor care depind de straturile exterioare de electroni variază şi ele periodic, spre deosebire de cele determinate de nucleu (masa atomică, număr[illegible] de masă), care sînt liniare.

- Volumul atomic, adică raportul dintre masa atomică şi densitate, variază periodic. Trecînd pe ordonată volumele atomice ale elementelor, iar pe abscisă Z, se obţine o curbă din care rezultă că, pe măsură ce Z creşte, volumul atomic creşte şi scade periodic (fig.3). Vîrfurile curbei sînt ocupate de metale alcaline (volum atomic mare); volumul atomic cel mai mic îl au carbonul şi metalele tranziţionale, mai ales cele din grupa a VIII-a. Pe ramurile descendente ale curbei se află elementele mai slab electropozitive, greu fuzibile (metalele alcalino-pămîntoase). Pe ramurile ascendente ale

curbei, la o distanţă mai mare de metalul alcalin din vîrf decît metalele alcalino-pămîntoase, se află elementele electropozitive uşor fuzibile.

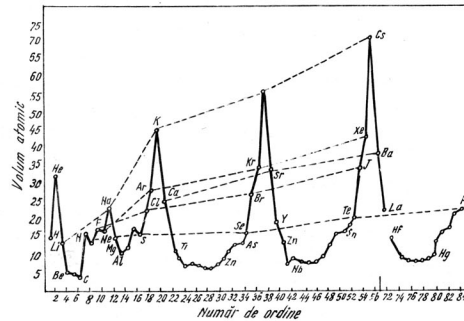


Fig.3

= Volumul ionic este volumul pe care-l ocupă un atom cînd trece în stare de ion prin cedare sau luare de electroni. Prin formare de ioni pozitivi (cedare de electroni) are loc o contracţie, deoarece nucleul (care rămîne neschimbat) exercită atracţie asupra unui număr mai mic de electroni. Contrar, prin formare de ioni negativi (captare de electroni) se produce o dilatare, deoarece atracţia nucleului este repartizată la un număr mai mare de electroni. Din acest motiv, dacă un element electropozitiv posedă mai multe trepte de valenţă, atunci raza ionilor scade pe măsură ce valenţa creşte, deoarece cu cît sînt cedaţi mai mulţi electroni, cu atît nucleul atrage mai puternic pe cei rămaşi. În cazul unui element electronegativ are loc fenomenul invers, raza ionilor creşte o dată cu valenţa. În fiecare perioadă, razele ionilor pozitivi scad pe măsură ce creşte Z, deoarece o dată cu Z creşte şi valenţa (tabela 6).

În grupe, pe măsură ce creşte Z creşte şi raza ionică (tabela 7).

Tabela 6

Ion	Ar^{o}	K^{+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}
Z	18	19	20	21	22	23	24
Sarcini pozitive	0	1	2	3	4	5	6
Raza în Å	1,92	1,33	1,06	0,83	0,64	0,4	0,3-0,4

Tabela 7

Ion	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Rb^{+}	Cs^{+}
Z	3	11	19	37	55
Raza în Å	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65

În privinţa ionilor negativi, atît în perioade cît şi în grupe razele ionice cresc o dată cu Z.

- Punctele de topire. Elementele cu volum atomic mic au puncte de topire ridicate, iar cele cu volum atomic mare au punctele de topire scăzute.

În grupele V-VIII, a şi b şi II, b, punctele de topire cresc cu Z, iar în grupele I şi IV scad cu Z. În subgrupa I,b şi în grupele II şi III a şi b nu se observă nici o regularitate. În perioadă, punctele de topire cresc de la stînga la dreapta, pînă la grupa IV şi apoi scad, exceptînd S, Mo, W şi Th din perioadele 3, 5, 6 şi 7.

- Punctele de fierbere urmează o regularitate analogă. În perioade se observă o scădere bruscă a punctelor de fierbere între C (3 400°C) şi N(-195°C) şi între Si (1 420°C) şi P(287°C).

- Energia de ionizare (potenţial de ionizare) reprezintă cantitatea minimă de energie, măsurată în electroni volţi ($eV = 1,602 \cdot 10^{-23}$ erg $= 3,801 \cdot 10^{-12}$ cal), necesară eliminării unui electron şi formării unui ion pozitiv. Aceasta variază periodic. Reprezentarea grafică a energiei de ionizare în funcţie de Z (fig.4) arată că punctele maxime ale curbei sînt

ocupate de gazele inerte, care se ionizează cel mai greu(după ele urmează halogenii), iar minimele, de metale alcaline,care se ionizează cel mai uşor.

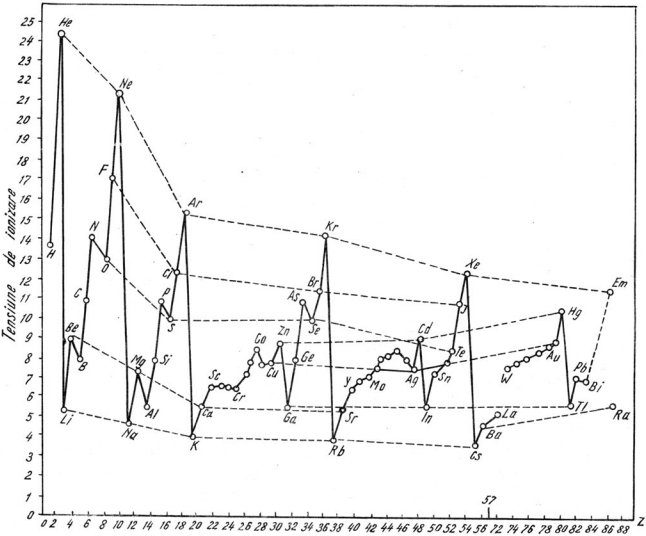


Fig.4

- **Spectrele optice** ale atomilor prezintă, în mod similar, periodicitate marcată. Spectrele elementelor din aceeaşi grupă a sistemului periodic se aseamănă mult între ele şi se deosebesc caracteristic de spectrele elementelor din celelalte grupe.

Revenirea periodică a unor proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare la elementele aceleiaşi grupe uşurează extraordinar studiul elementelor. De aceea, sistemul periodic stă la baza oricărei descrieri sau discuţii asupra proprietăţilor elementelor.

Importanţa sistemului periodic. Sistemul periodic are importanţă didactică, ştiinţifică şi filozofică. Deoarece el oglindeşte legăturile reciproce între toate elementele, serveşte ca bază de studiu al chimiei anorganice, descriptive, dînd posibilitatea caracterizării unui element după locul ocupat în sistem, ajutînd la stabilirea compoziţiei şi formulei combinaţiilor chimice.

Sistemul periodic a permis atît corectarea maselor atomice ale unor elemente, ca: Be, In, V, U, cît şi prevederea existenţei şi a proprietăţilor a 6 elemente necunoscute la data redactării primei tabele periodice, care conţinea multe locuri albe. Aceste elemente, denumite de Mendeleev eka-elemente, au fost descoperite în natură sau au fost obţinute artificial mai tîrziu. Ele sînt: eka-borul (scandiul în 1879); eka-aluminiul (galiul în 1875); eka-siliciliul (germaniul în 1886); eka-tantanul (poloniul în 1898); eka-manganul (tehneţiul preparat artificial în 1937) şi dvi-manganul (reniul în 1925).

Bohr a spus: „Sistemul periodic a fost firul conducător în elaborarea structurii electronice a atomului", iar Goldanski, că „el este o enciclopedie fizico-chimică extrem de scurtă şi extrem de exactă".

În filozofie, sistemul periodic a servit şi serveşte la motivarea ştiinţifică şi confirmarea materialismului dialectic. El este un exemplu viu de interdependenţe şi transformări, de salturi şi contradicţii.

Fasc.4 cda 9918/1966

Capitolul 6

STRUCTURA ATOMULUI

Spre sfîrşitul secolului al XIX-lea au început să se aducă dovezi experimentale despre complexitatea atomului, combătîndu-se vechea concepţie că atomul ar fi indivizibil şi indestructibil.

Descoperirea electronului. Din interpretarea legii electrolizei a lui Faraday s-a presupus de mult că electricitatea este compusă din particule încărcate negativ, mult mai mici decît atomii, intim asociate cu aceştia şi care au fost numite electroni. Aceştia sînt componenţi nelipsiţi ai atomilor, dar pot exista şi independent de aceştia. Electronii liberi au fost observaţi întîia oară la studiul descărcărilor electrice în gaze.

În condiţii normale, aerul sau chiar alte gaze nu conduc curentul electric. Astfel, dacă se aplică o diferenţă de potenţial de circa 10 000 V la doi electrozi metalici de la capetele unui tub de sticlă închis (fig.5), conţinînd un gaz rarefiat, nu se observă o trecere a curentului electric. Dacă însă se reduce presiunea gazului din interiorul tubului, începe trecerea curentului electric, uneori însoţită de efecte luminoase. Astfel, micşorînd presiunea din tubul de sticlă sub 1 mm Hg apar benzi luminoase, care devin din ce în ce mai slabe pe măsură ce presiunea scade. La un vid sub 0,01 mm Hg, benzile luminoase dispar, în schimb sticla tubului capătă o fluorescenţă verzuie. Fluorescenţa este datorită lovirii pereţilor de sticlă de către particule emise de catod. Particulele care formează razele catodice sînt încărcate negativ,

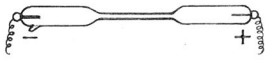


Fig.5

fapt dovedit experimental de J.Perrin (1895). El a aşezat în calea razelor o placă prevăzută cu o fantă, iar în lungul tubului de sticlă, un ecran fluorescent, pentru a urmări traiectoria fasciculului de raze catodice ieşite prin fantă. Traiectoria fasciculului apare luminoasă pe ecran; ea este rectilinie între cei doi electrozi. Apropiind un magnet de tub, astfel ca liniile de forţă ale cîmpului magnetic să fie perpendiculare pe fasciculul de raze, el a observat că acestea deviază. După direcţia de deviere s-a dovedit că razele catodice sînt formate din particule cu sarcină negativă. Un conductor electric izolat, plasat în calea razelor catodice, se încarcă negativ.

Din deviaţiile razelor catodice, în cîmpuri magnetice şi electrice, J.J.Thomson a dedus viteza electronilor şi raportul (e/m) dintre sarcina electrică e şi masa m a unui electron. Ulterior s-a dovedit experimental ca şi prin încălzirea la incandescenţă sau luminarea cu raze ultraviolete a metalelor, precum şi în cursul altor fenomene se elimină electroni.

În tuburile de descărcare, o parte din electroni se formează din materialul catodului. Sub influenţa potenţialului mare, electronii sînt smulşi din atomii metalului şi sînt îndreptaţi spre anod. În drumul lor, electronii ionizează gazul, adică descompun gazul în particule negative (e^-) şi particule pozitive. Particulele negative se alătură fluxului de electroni proveniţi din catod şi sînt atraşi de anod. Dacă se schimbă atît materialul din care este format catodul cît şi gazul se constată că particulele care compun razele catodice sînt identice, au aceeaşi sarcină şi aceeaşi masă. Acest fapt experimental a dus la concluzia că electronul este un constituent universal al tuturor metalelor şi provine din atomii metalului, fiind identic cu cel identificat prin legile electrolizei ale lui Faraday.

Sarcina electrică a electronului este cea mai mică sarcină posibilă. Ea poate fi determinată şi independent prin metoda Millikan (1910), bazată pe măsurarea forţei exercitate de un cîmp electric de mărime cunoscută asupra unor picături mici de ulei sau mercur, cu raza de $10^{-4} - 10^{-5}$ cm, încăr-

cate electric, căzînd liber în aer între plăcile unui condensator (fig.6). Mişcarea unei picături individuale este observată cu un microscop; din viteza astfel măsurată se poate deduce sarcina picăturii. S-a stabilit pe această cale că sarcinile electrice foarte mici, ale diferitelor picături, sînt multipli de numere întregi ale unei cantităţi infime de electricitate, sarcina electronică elementară. Un corp nu poate fi încărcat cu o cantitate de electricitate mai mică decît sarcina elementară, nici cu un multiplu de număr fracţionar al ei. Mărimea sarcinii electrice elementare astfel măsurate este: $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ amperi-secunde (sau coulombi).

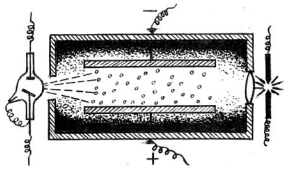


Fig.6

Cunoscîndu-se raportul e/m, se poate calcula masa electronului: $m = 9{,}10 \cdot 10^{-28}$ g, ceea ce corespunde cu 1/1840 din masa atomului de hidrogen.

Diametrul electronului este evaluat la $10^{-12} - 10^{-13}$ cm.

Nucleele atomilor. Folosind un catod perforat cu mici canale (fig.7), iau naştere în cursul descărcării electrice aşa-numitele raze canal. Ele se mişcă în sens contrar razelor catodice şi sînt particule încărcate pozitiv. Razele canal sînt formate din ionii gazului din tub, proveniţi prin smulgerea electronilor din atomii neutri de către fluxul de raze catodice. Pot fi ioni cu una, două sau mai multe sarcini pozitive, după cum atomii au fost ionizaţi o dată sau de mai multe ori, adică după cum au pierdut unul sau mai mulţi electroni. Masa lor variază cu natura gazului, fiind egală cu masa absolută de gaz cu care se încarcă tubul (H, He, Ne etc.).

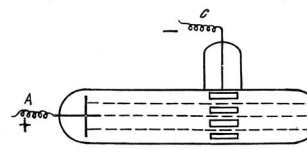


Fig.7

Avînd masa mai mare, razele canal au o viteză mai mică decît cele catodice. Ele sînt deviate de cîmpul magnetic şi electric în sens opus decît cele catodice, deci vor fi atrase de un cîmp negativ şi respinse de un cîmp pozitiv. Dacă tubul de descărcare conţine hidrogen, atunci razele anodice sînt formate din ioni de hidrogen (protoni). Din deviaţia pe care razele anodice o suferă în cîmp magnetic şi electric s-a găsit că sarcina electrică a protonului este egală cu $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ coulombi = $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. adică egală cu sarcina electrică a electronului, dar de semn contrar.

Difuzia particulelor α. Cunoştinţe fundamentale despre structura atomului au fost date de Rutherford (1911). Urmărind cu ajutorul unui ecran de ZnS devierile suferite de razele α (nuclee de heliu) emise cu viteze mari de un element radioactiv la trecerea lor prin metale grele sub formă de foiţe subţiri (difuzia particulelor α), Rutherford a observat că cea mai mare parte a lor străbat foiţele metalice fără să întîmpine vreo rezistenţă, ca şi cum ar trece printr-un spaţiu gol. Un număr mic de raze α suferă deviaţii mici, într-o direcţie, iar la altele, mai puţine la număr, suferă devieri mari, între 90 şi 180° (figura 8). Devierile mici ale particulelor α se datoresc, aşa cum s-a stabilit prin calcul, atracţiei lor de către sarcinile electrice negative mici ale electronilor din interiorul atomului, iar cele mari, unor particule mai puţin numeroase, care au sarcini pozitive mari, concentrate într-un volum mic, în nucleu. Deoarece majoritatea particulelor α străbat foiţele metalice fără a suferi nici o deviere, înseamnă că electronii şi nucleul - constituenţi ai atomului - au volume foarte mici, comparativ cu volumul întregului atom.

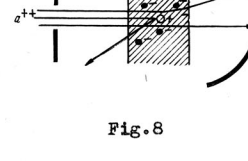


Fig.8

Din devierile suferite de razele α la străbaterea foiţelor metalice s-au calculat sarcinile electrice ale nucleelor atomilor care provoacă aceste devieri. S-au găsit astfel în cazul Pt, Ag şi Cu sarcinile nucleare 77,4; 46,3 şi

29,3, care coincid bine cu numerele de ordine din sistemul periodic: 78, 47, 29, confirmîndu-se şi pe această cale identitatea între numerele de ordine şi numărul sarcinilor nucleare ale atomilor sau numerele atomice.

Modelul planetar al atomilor. Pentru explicarea rezultatelor experienţelor sale, **Rutherford** a alcătuit un model atomic, inspirat după sistemul solar, în care:

- atomii sînt constituiţi dintr-un nucleu central şi foarte dens (densitatea $d \simeq 10^{12}$ g/cm^3), încărcat cu electricitate pozitivă, care conţine întreaga masă a atomului;
- în jurul nucleului se învîrtesc, la o distanţă egală cu raza atomului, electronii, care sînt în număr egal cu numărul sarcinilor pozitive ale nucleului;
- între electroni şi nucleu acţionează forţe de atracţie coulombiene, proporţionale cu sarcinile electrice şi invers proporţionale cu pătratul distanţei;
- condiţia de echilibru, după care electronii descriu aceste orbite, este dată de mecanica clasică, electronii învîrtindu-se în aşa fel în jurul nucleului încît forţa centrifugă a electronilor să echilibreze atracţia nucleului faţă de ei.

Cunoscînd energia particulelor şi unghiul de difuzie în nucleu, Rutherford a calculat dimensiunile acestui microcosmos, care sînt de ordinul 10^{-8}cm pentru atomi, 10^{-12}cm pentru nucleu şi 10^{-13}cm pentru electroni.

1. NOŢIUNI DESPRE SPECTRE

Dovezi asupra repartiţiei electronilor pe diferite straturi ale atomilor au fost obţinute cu ajutorul spectrelor. Este ştiut că un fascicul de raze de lumină albă, trecută printr-o prismă, se dispersează în mai multe radiaţii cu lungimi de undă (frecvenţe) diferite, care împreună formează un spectru.

În spectrul unui element se disting mai multe grupe de linii, numite serii, care apar în regiuni diferite ale spec -

trului. Seriile spectrului se notează cu literele K, L, M,N, O,P şi Q, în ordinea crescîndă a lungimilor de undă. Liniile care compun o serie se notează cu: α , β , γ , δ , ε ..., în ordinea descrescîndă a lungimilor de undă. Fiecare linie a spectrului reprezintă, aşa cum se va vedea, trecerea unui electron de pe un nivel superior de energie pe altul inferior.

Substanţele solide şi lichide aduse la incandescenţă emit spectre care conţin succesiunea neîntreruptă a tuturor lungimilor de undă, din regiunea vizibilă, infraroşie şi violetă. Astfel de spectre se numesc spectre continue.

Atomii liberi în stare gazoasă emit spectre atomice formate dintr-un anumit număr de linii, de anumite lungimi de undă, în funcţie de natura atomilor. Emiterea liniilor spectrale de către atomi are loc numai atunci cînd, absorbind energie externă, trec dintr-o anumită stare inferioară la o stare mai bogată, energetică, adică atunci cînd sînt excitaţi. Întrucît atomii excitaţi au o viaţă scurtă, de ordinul a 10^{-7} -10^{-8} s, ei emit energia absorbită sub formă de linii spectrale. Spectrele continue şi spectrele atomice sînt spectre de emisie.

Se cunosc şi spectre de absorbţie, care au un număr mai mic de linii decît spectrele de emisie. Spectrele de absorbţie se obţin prin dispersia luminii produse de o sursă de spectru continuu la trecerea ei prin vapori conţinînd atomii unui element. În acest caz, atomii elementului absorb din lumina albă a spectrului continuu numai anumite lungimi de undă, şi anume numai pe acelea pe care ei înşişi le pot emite. Liniile absorbite apar întunecoase pe fondul luminos al spectrului continuu.

Moleculele substanţelor, la fel ca şi atomii, pot emite şi absorbi lumină de anumite lungimi de undă şi să formeze spectre moleculare. Acestea sînt mult mai complicate decît spectrele atomice.

Măsurarea spectrelor pentru analiza calitativă sau cantitativă a elementelor şi compuşilor lor se face cu ajutorul spectrofotometrelor.

Spectrul atomului de hidrogen. Supus descărcărilor electrice, hidrogenul emite un spectru atomic format din grupe

distincte de linii, numite serii spectrale, situate în regiunile ultravioletă, vizibilă şi infraroşie. O asemenea serie din spectrul hidrogenului, seria lui Balmer, este reprodusă în figura 9.

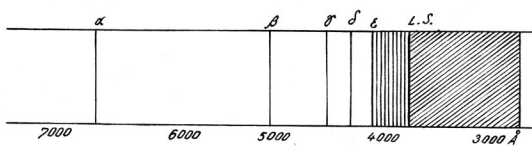


Fig.9

Prima linie din seria lui Balmer (linia H_α) are lungimea de undă cea mai mare şi este situată în regiunea roşie a spectrului vizibil. Linia H_β este situată în regiunea albastră a spectrului; următoarele două linii (H_γ şi H_δ) sînt situate în violet. Cu cît liniile sînt mai depărtate de H_α, spre lungimi de undă mai mici, distanţa dintre linii se micşorează şi intensitatea lor scade, aşa că ultimele linii ale seriei sînt greu de observat. La o anumită lungime de undă, limita seriei (LS), spectrul de linii se transformă într-un spectru continuu.

Lungimile de undă sau mai corect numerele de undă corespunzătoare ($\nu' = 1/\lambda$) ale diferitelor linii care formează o serie se pot calcula cu formula descoperită empiric în 1885 de către Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

în care:

R este constanta lui Rydberg = 109 679,43 cm^{-1};

n - şirul numerelor întregi mai mari decît 2.

Introducînd n=3 se obţine numărul de undă al liniei H_α ; introducînd n=4 se obţine acela al liniei H_β etc.

În spectrul hidrogenului mai apar, în afară de seria Balmer şi alte patru serii similare, una situată la lungimi de undă mici, în ultraviolet, numită seria Lyman, iar cele -

lalte, seriile Paschen, Brackett şi Pfund, la lungimi de undă mai mari, în infraroşu. Aceste serii corespund următoarelor formule analoge celei de mai sus:

Seria lui Lyman : $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$,în care n=2,3,4,...

Seria lui Paschen : $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$,în care n=4,5,6,...

Seria lui Brackett: $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$,în care n=5,6,7,...

Seria lui Pfund: $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$,în care n=6,7, ...

Constanta R este aceeaşi ca în seria lui Balmer. Urmează de aici că cele cinci serii se pot reprezenta printr-o singură formulă:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right), \qquad (1)$$

în care: n_I şi n_{II} sînt numere întregi, iar $n_I < n_{II}$.

Primul termen, R/n_I^2, din membrul al doilea al ecuaţiei (1), se numeşte <u>termen constant</u> şi determină seria, iar cel de-al doilea termen R/n_{II}^2 se numeşte <u>termen curent</u> şi determină fiecare linie a seriei.

Numerele de undă ale liniilor seriilor se pot calcula cu ajutorul ecuaţiei (1), în care $n = \infty$ pentru valoarea termenului curent. În general, numărul de undă pentru limita unei serii este:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = \frac{R}{n^2},$$

unde n este numărul care corespunde termenului constant al seriei, adică 1, 2, 3, 4, ...

Astfel, pentru seria Lyman : $1/\lambda = R$; pentru seria Balmer $1/\lambda = 1/4\ R$; pentru seria Paschen $1/\lambda = 1/9\ R$; pentru seria Brackett $1/\lambda = 1/16\ R$ etc. Diferenţa dintre 2 termeni constanţi ai seriei dă tocmai numărul de undă al oricărei linii din spectrul hidrogenului. De exemplu, pentru linia H_α :

$$1/\lambda = \nu' = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right).$$

Ecuaţiile spectrului hidrogenului se pot reprezenta grafic printr-o diagramă sau o schemă de termeni, a cărei semnificaţie se explică prin teoria cuantelor şi prin modelul lui Bohr al atomului de hidrogen.

2. TEORIA CUANTELOR

Modelul atomic al lui Rutherford părea să corespundă realităţii, întrucît permitea interpretarea corectă a proprietăţilor esenţiale ale materiei. El nu explica însă echilibrul electronilor planetari, care sînt sarcini negative electrice în mişcare. Potrivit teoriei electromagnetice a luminii, o sarcină electrică în mişcare, de exemplu, electronul, ar trebui să lucreze ca un oscilator şi să emită unde electromagnetice, adică lumină. Dacă ar emite radiaţii, atunci această emisie nu ar putea avea loc decît pe seama energiei electronului, care, pierzînd energie, ar trebui să se mişte pe orbite cu raza din ce în ce mai mică, ajungînd pînă la urmă să cadă pe nucleu. Dacă electronii cad pe nucleu, aşa cum rezultă din aplicarea legilor electromagnetismului clasic, atomul lui Rutherford ar deveni instabil şi nu ar mai corespunde realităţii. De asemenea, ca urmare a schimbării progresive a vitezei de rotaţie a electronilor, radiaţia electromagnetică a atomului ar trebui să fie compusă dintr-o mulţime de radiaţii de diferite lungimi de undă. Cu alte cuvinte, spectrul elementului ar trebui să fie continuu, fapt nedovedit de experienţă.

În 1913, Niels Bohr rezolvă această dificultate, legînd problema constituţiei atomilor de o nouă teorie - teoria cuantelor - , dînd, cu alte cuvinte, o interpretare cuantică teoriei spectrelor.

După Planck, emisia şi absorbţia luminii sînt fenomene discontinue. Cînd un atom absoarbe lumină, adică energie, el

trece dintr-o anumită stare de energie E_1 într-o stare mai bogată în energie E_2. Cînd atomul emite lumină, se produce fenomenul invers, atomul trece de la starea bogată în energie E_2 la starea mai puţin bogată în energie E_1. Stări intermediare nu pot exista. Trecerea nu se face continuu, ci numai în salturi. Diferenţa energiei celor două stări ale atomilor este egală cu energia emisă sau absorbită de atomi şi se numeşte cuantă de energie sau, în acest caz, cuantă de lumină. Cantitatea aceasta de energie este proporţională, aşa cum a arătat Planck, cu frecvenţa ν a luminii, înmulţită cu o constantă:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu ,$$

în care h este constanta de proporţionalitate a lui Planck, egală cu $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg.s.

Cu alte cuvinte, dacă un atom primeşte energie dinafară, adică dacă este excitat, electronul său trece de pe o orbită inferioară mai săracă în energie pe o orbită mai periferică, cu raza mai mare, mai bogată în energie. Emisia de lumină se produce numai atunci cînd electronul sare înapoi de pe orbita mai periferică pe una mai interioară. Energia radiată atunci este dată prin relaţia de mai sus.

Excitaţia atomului nu se produce decît atunci cînd atomul absoarbe o radiaţie a cărei frecvenţă corespunde exact diferenţei energiilor celor două orbite. Aşa se explică faptul că atomii nu pot absorbi orice fel de radiaţii, ci numai radiaţii cu anumite frecvenţe, fiecare frecvenţă corespunzînd unei linii spectrale. Excitaţia unui atom poate fi produsă nu numai prin absorbţia unei cuante de lumină dinafară, dar şi prin ciocnirea cu un electron în mişcare, care are o energie cinetică destul de mare. Şi în acest caz, energia electronului întîlnit de atom trebuie să fie egală cu diferenţa energiilor celor două orbite. Dacă energia electronului care loveşte atomul este destul de mare pentru a smulge electronul din atom, transportîndu-l la o distanţă infinită de nucleu, se spune că atomul se ionizează.

Unul din fenomenele interpretabile prin teoria cuantelor este efectul fotoelectric. Aceasta constă în emisia de elec -

troni de pe suprafaţa unui metal luminat, adică bombardat cu fotoni; datorită pierderii de electroni, metalul se încarcă pozitiv (pe acest fenomen se bazează construcţia celulelor fotoelectrice). Energia cinetică a electronilor emişi de metal este independentă de intensitatea luminii incidente(care influenţează numai numărul de electroni emişi) şi este determinată de frecvenţa luminii, conform relaţiei de mai sus.Fiecare cuantă de lumină, căzînd pe metal, provoacă expulzarea unui electron cu energia $h \cdot \nu$.

Modelul atomic al lui Bohr. Cel mai simplu dintre atomi este atomul de hidrogen, format dintr-un nucleu (proton) cu sarcina e^+, în jurul căruia se roteşte un electron cu sarcina e^-. Pentru a explica modelul atomic al hidrogenului, în 1913 Bohr, reluînd ipoteza atomului planetar a lui Rutherford, pe care o combină cu teoria cuantelor a lui Planck,emite două postulate, cu ajutorul cărora a încercat să calculeze nivelele de energie ale atomului de hidrogen.

Conform primului postulat: Mişcarea electronului în jurul nucleului nu se poate face pe orice orbită, ci numai pe anumite orbite, corespunzînd fiecare unei anumite energii,determinate cuantic. Pe aceste orbite permise, numite şi orbite staţionare sau orbite cuantice, electronul se mişcă fără pierdere de energie, deci fără să radieze lumină. Razele orbitelor permise se calculează, după Bohr, din următoarele premise mecanice.

Forţa centrifugă K, a unui electron cu masa m, care se mişcă pe un cerc de rază r şi viteza v, în jurul nucleului, este:

$$K = \frac{m v^2}{r} . \qquad (1)$$

Forţa de atracţie electrostatică dintre nucleu şi electron este, potrivit legii lui Coulomb:

$$F = \frac{e^2}{r^2} . \qquad (2)$$

Stabilitatea atomului se obţine cînd K = F, deci:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{sau} \quad m v^2 r = e^2. \qquad (3)$$

Electronul, mişcîndu-se pe orbita sa circulară, are un moment de rotaţie (cantitatea de mişcare x raza orbitei), adică m v r, sau raportat la întreaga orbită: $2\pi m v r$. Potrivit postulatului lui Bohr, sînt permise numai acele orbite al căror moment de rotaţie este un multiplu întreg n al constantei lui Planck h, adică n h, în care n, denumit număr cuantic, este un număr întreg şi mic.

Deci condiţia de cuantificare a lui Bohr este:

$$2\pi m v r = n h \quad \text{sau} \quad m v r = n \frac{h}{2\pi}. \qquad (4)$$

Ridicînd la pătrat ecuaţia (4) şi împărţind prin (3), se obţine valoarea unei raze permise:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}. \qquad (5)$$

În relaţia (5), numai r şi n sînt variabile, celelalte sînt constante. Înlocuind pe n în această relaţie prin 1, 2, 3, ... se calculează razele diferitelor orbite pe care se poate mişca electronul în atomul de hidrogen.

Primele 3 orbite permise ale atomului de hidrogen au razele: $R_1 = 0{,}526 \cdot 10^{-8}$ cm; $r_2 = 2{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm; $r_3 = 4{,}77 \cdot 10^{-8}$ cm.

Razele orbitelor se află între ele în acelaşi raport ca pătratele numerelor întregi:

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 \ldots r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 \ldots n^2.$$

Mărimea n a căpătat mai tîrziu numele de număr cuantic principal.

Condiţiile în care electronul trece pe o orbită superioară sau cele în care atomul revine la starea iniţială sînt date de postulatul al doilea al lui Bohr, care arată că: fiecărei orbite îi corespunde o anumită energie a electronului,

care este cu atît mai mare cu cît electronul se află mai departe de nucleu. În starea fundamentală a atomului, electronul se roteşte pe orbita cea mai apropiată de nucleu care are raza cea mai mică şi cel mai scăzut nivel energetic. Aceasta este orbita cea mai stabilă.

Primind energie dinafară, electronul poate trece (poate fi ridicat) pe o orbită mai exterioară, căreia îi corespunde un număr cuantic n mai mare.

Un electron poate să treacă spontan de pe o orbită mai îndepărtată pe una mai apropiată de nucleu, trecere care este însoţită de o pierdere de energie egală cu diferenţa energiilor celor două orbite. La fiecare trecere, energia pierdută de atom se transformă într-o cuantă de lumină emisă în acelaşi timp. Frecvenţa ν a luminii emise la trecerea electronului pe o orbită mai interioară este determinată de razele celor două orbite, între care are loc trecerea electronului. Se înţelege că frecvenţa radiaţiei emise, calculată din relaţia lui Planck $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$, este cu atît mai mare cu cît distanţa dintre orbita pe care se găseşte electronul şi orbita pe care trece este mai mare. Frecvenţele calculate în acest fel au coincis cu frecvenţele liniilor observate în cercetările spectroscopice.

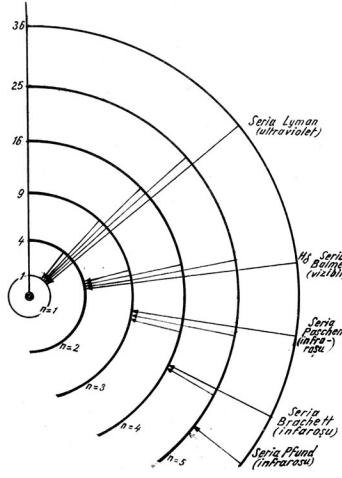


Fig. 10

Pentru a înţelege cum se obţin liniile din spectrul atomului de hidrogen (fig. 10) să presupunem, de exemplu, că electronul atomului de hidrogen a fost ridicat de pe orbita stării fundamentale (n = 1), prin absorbţie, de energie dinafară, pe orbita cu n=3.

Revenirea electronului pe orbita stării fundamentale (n=1) se poate face

direct sau în trepte, adică trecînd pe orbita cu n = 2, apoi pe aceea cu n = 1.

În cazul cînd electronul trece direct pe orbita cu n = 1 are loc o emitere concomitentă a liniei din seria Lyman:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right).$$

Dacă electronul trece pe orbita n = 2, atunci se emite întîi linia H_α din seria Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right),$$

şi apoi linia întîi din seria Lyman:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right).$$

Din exemplul dat se observă că salturile de electroni care se termină pe orbita stării fundamentale (n = 1) determină linia din seria Lyman, cele ce se termină pe orbita cu n = 2 determină linia din seria Balmer, cele ce se termină pe orbita cu n = 3 determină linia din seria Paschen etc.

Întorcîndu-ne la formula:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = R\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right),$$

termenul constant (n_I) reprezintă numărul cuantic al orbitei finale, iar termenul curent (n_{II}) reprezintă numărul cuantic al orbitei iniţiale şi determină numărul curent al liniei din serie.

În cazul cînd un electron absoarbe o cantitate foarte mare de energie, el trece pe o orbită cu n = ∞ şi se depărtează atît de mult de nucleu încît nu mai aparţine atomului. Dacă un astfel de electron aflat în repaus la o distanţă foarte mare de nucleu ar cădea pe una din orbitele permise lui (pe o orbită cu n =1, 2, 3, 4 etc.), atunci ar emite o

frecvenţă care corespunde cu limita uneia din seriile spectrale.

S-a văzut că fiecare termen spectral corespunde unui anumit nivel de energie permis. Nivelele energetice şi tranziţiile electronice ale atomului de hidrogen pot fi reprezentate grafic prin aşa-zisa diagramă sau schemă de termeni (fig.11).

În figura 11, liniile orizontale reprezintă energiile diferitelor stări cuantice ale atomului de hidrogen, respectiv valorile termenilor corespunzători acestora, R/n^2, numerotate în ordinea corespunzătoare a lui n. Pe schemă în partea stîngă este reprezentată energia în electroni-volţi, calculată de la starea fundamentală corespunzătoare numărului de ordine n = 1, iar în partea dreaptă sînt reprezentate numerele de undă corespunzătoare, în cm^{-1}. Diferenţa a două linii de nivel dă numărul de unde al unei linii spectrale posibile.

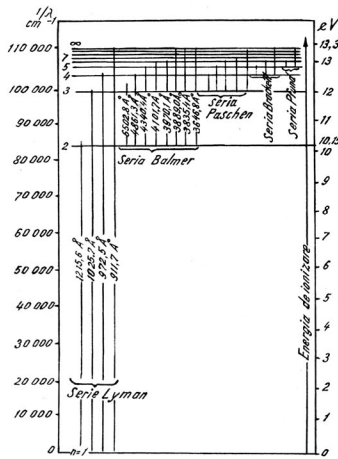


Fig.11

În figura 11, pe liniile verticale, care indică diferenţele de nivel, este reprezentată şi lungimea de undă, în Å, a liniei spectrale corespunzătoare. Din schema de termeni a atomului de hidrogen se observă că la trecerea electronului dintr-o stare în alta se absoarbe sau se emite energie, ce se micşorează pe măsură ce valoarea lui n creşte.

Structura straturilor electronice ale atomilor. Aşezarea electronilor pe diferite straturi se studiază cu ajutorul

spectrelor, fiecare linie spectrală reprezentînd trecerea unui electron de pe un nivel energetic pe altul. Cunoaşterea aşezării electronilor exteriori ai atomilor, numiţi şi electroni de valenţă, care conferă elementelor proprietăţile lor chimice, s-a făcut cu ajutorul spectrelor optice, produse de salturi, ale electronilor exteriori de pe un nivel de energie pe altul. Spectrele optice ale elementelor variază periodic cu Z. Elementele din aceeaşi grupă a sistemului periodic au spectre asemănătoare, care se deosebesc prin lungimile de undă ale liniilor.

Spectrele optice ale elementelor mai grele decît hidrogenul, deşi compuse tot din linii şi serii, sînt mult mai complicate.

Metalele alcaline, care au, ca şi hidrogenul, un singur electron de valenţă, mai îndepărtat de nucleu decît restul electronilor, au cele mai simple spectre optice după hidrogen, în timp ce metalele din grupa a VIII-a şi gazele rare, exceptînd He, au cele mai complicate spectre optice.

Studiul spectrelor a arătat că electronii în atomi sînt aşezaţi în straturi de electroni, formate din mai multe substraturi cu nivele de energie diferite. Substraturile, respectiv straturile, sînt ocupate cu electroni în ordinea crescîndă a nivelelor energetice.

Gazele rare, cu care se încheie fiecare perioadă a sistemului, au stratul exterior de electroni complet ocupat cu electroni (2 la He şi 8 la celelalte). Cu elementul care urmează după un gaz rar (un metal alcalin) se începe ocuparea unui nou strat de electroni, deci o nouă perioadă. Se cunosc deci 7 straturi electronice, care se notează cu literele: K, L, M, N, O, P şi Q. Cunoaşterea aşezării electronilor în straturile interioare ale atomilor s-a făcut cu ajutorul spectrelor de raze X ale elementelor. Se ştie că razele X sînt vibraţii electromagnetice de aceeaşi natură ca şi lumina, dar de lungimi de undă mult mai mici: 10^{-7} - 10^{-9} cm, faţă de 10^{-5} cm, în cazul luminii vizibile. Ele iau naştere atunci cînd electronii cu viteză mare (razele catodice) lovesc un corp solid aşezat în calea lor, cum ar fi anticatodul din interiorul tubului de raze X. Radiaţia X este carac-

teristică unui element şi apare atunci cînd anticatodul este confecţionat din acel element sau un compus al său. Electronul care loveşte anticatodul trebuie să aibă energie suficient de mare, încît să smulgă (să expulzeze) un electron din straturile interioare apropiate de nucleu. Spectrele de raze X iau naştere prin saltul unui electron de pe o orbită mai exterioară, pe orbita interioară, de unde s-a expulzat iniţial electronul. Dacă, de exemplu, a fost expulzat un electron din stratul K, locul rămas liber se ocupă de un electron din stratul L, M, N etc. Toate salturile care au loc

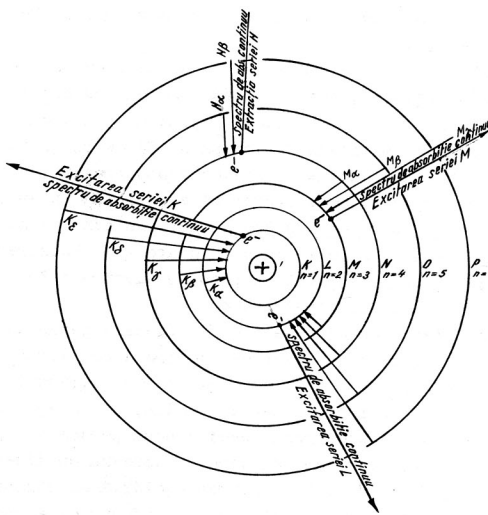


Fig.12

în acest mod pe stratul K dau naştere unui spectru de linii, care formează seria K a acestuia. Locul rămas liber în stratul L este ocupat prin saltul unui electron din straturile M, N etc., formîndu-se astfel liniile seriei L etc.(fig.12).

În anul 1913, Moseley, aşezînd pe anticatodul unui tub de raze X diferite elemente sau compuşi de-ai lor şi fotografiind spectrul obişnuit, a observat că spectrele de raze X ale elementelor, spre deosebire de cele optice, care sînt de cele mai multe ori foarte complicate, formate din sute de mii de linii, sînt foarte asemănătoare între ele şi caracterizate printr-un număr mic de linii (fig.13).

Spectrul de raze X al unui element se compune din aceleaşi serii de linii ca şi al elementului precedent din sistemul periodic, cu deosebirea că fiecare linie are o lungime de undă puţin mai mică, întregul spectru fiind deplasat înspre lungimi de undă mai scurte faţă de elementul precedent.

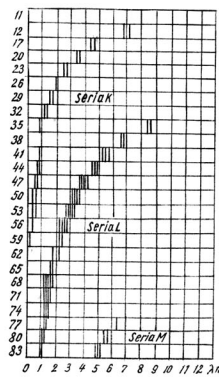


Fig.13

Spectrele de raze X, avînd o structură absolut identică, independent de starea de combinare a atomilor elementelor, constituie caracteristica cea mai generală a atomilor şi arată că straturile interioare ale atomului, mai apropiate de nucleul atomic, au aceeaşi structură pentru toţi atomii, spre deosebire de straturile exterioare, periferice, ale atomului, caracterizate printr-o structură care se repetă în mod periodic, aşa cum arată spectrele optice.

Elementele mai uşoare decît sodiul nu formează spectre de raze X. Spectrele elementelor uşoare conţin numai seria K, în timp ce în spectrele elementelor mai grele apar succesiv seriile L, M, N, O şi P.

Studiind legătura dintre rădăcina pătrată a frecvenţei diferitelor linii din spectrul de raze X sau între numărul de undă, $\nu' = 1/\lambda$, al unei vibraţii, masa atomică şi numărul de ordine (atomic) al elementului, Moseley (1913) a observat

că această variaţie este liniară numai pentru numărul atomic. Rădăcina pătrată a frecvenţei sau a numărului de undă al unei linii din spectrul de raze X al unui element este funcţie liniară a numărului de ordine al elementului în sistemul periodic (fig.14). Expresia matematică a acestei legi (legea lui Moseley) este:

$$\sqrt{\nu'} = a\,(Z - b),$$

în care:

$\nu' = \frac{1}{\lambda}$ este numărul de undă al liniei spectrale considerate;

Z - numărul de ordine (atomic) al elementului;

a şi b - constante identice pentru liniile analoge ale seriei date.

Reprezentînd grafic legea lui Moseley (fig.15) se obţine o serie de puncte aşezate pe o linie dreaptă. Distanţele între două puncte vecine sînt totdeauna aceleaşi sau duble, cînd în acel loc lipseşte un element.

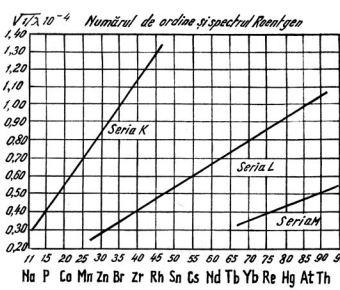


Fig.14

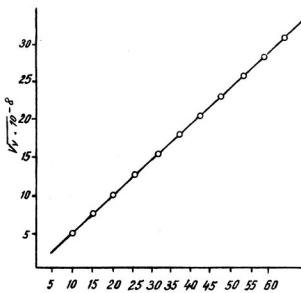


Fig.15

Cu ajutorul legii lui Moseley se poate determina numărul de ordine. Pentru aceasta se face spectru de raze X al elementului respectiv şi se determină valoarea lui λ pentru o anumită serie. Cunoscînd pe λ, se află numărul de undă al liniei spectrale din relaţia: $\nu' = 1/\lambda$, care se introduce în

formula de mai sus, înlocuind constantele a şi b cu valorile corespunzătoare seriei respective K, L sau M.

Procedînd astfel, s-a dovedit că între H şi U, cel mai uşor şi cel mai greu element din natură, nu pot exista decît 90 de elemente. Tot cu ajutorul legii lui Moseley s-au putut explica: cele 4 inversiuni din sistemul periodic, aşezarea lantanidelor în grupa a III-a şi perioada 6, poziţia triadelor din grupa a VIII-a şi lipsa în natură a elementelor cu Z = 85; 87; 61; 43; astăzi cunoscute.

Starea electronilor în atomi. Electronii, în număr egal cu sarcinile pozitive din nucleu, se rotesc pe orbite circulare (Bohr) sau eliptice (Sommerfeld). Fiecare electron se mişcă pe o orbită proprie, aşezată diferit în spaţiu şi înclinată cu un anumit unghi una faţă de alta. Mai multe orbite formează un strat electronic, în care electronii se găsesc cam la acelaşi nivel energetic. Totalitatea straturilor electronice ale unui atom formează învelişul electronic al acestuia. Un strat electronic poate fi ocupat de maximum $2n^2$ electroni, n reprezentînd numărul cuantic al stratului. Astfel, stratul K (n = 1) este ocupat de maximum 2 electroni, stratul L(n=2) de 8 electroni, iar M (n = 3) de maximum 18 electroni.

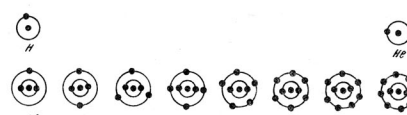


Fig.16

Reprezentarea simplificată a structurii electronice a elementelor cu Z = 1 - 10 este redată în figura 16, unde electronii din acelaşi strat sînt indicaţi pe aceeaşi orbită.

3. STRUCTURA ATOMULUI EXPLICATĂ PRIN MECANICA ONDULATORIE

Schemele care reprezintă mişcarea electronilor în jurul nucleului (fig.16) nu sînt reale şi explică parţial proprietăţile elementelor. Ele au fost imaginate ţinînd seama, aşa

Fasc.5 cda 9918/1956

cum s-a arătat, de principiile mecanice clasice, cărora Bohr le-a asociat teoria cuantică.

O contribuţie importantă **la lămurirea structurii atomului a adus-o mecanica cuantică sau ondutatorie, fundamentată de către** Louis de Broglie (1924), după care electronul are atît proprietăţi de particulă cît şi proprietăţi de undă. De aceea şi pentru mişcarea electronului este valabilă ecuaţia generală de undă:

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} ,$$

în care:

λ este lungimea de undă;
h - constanta lui Planck;
m - masa particulei;
v - viteza de mişcare a particulei.

Cînd un electron se mişcă în jurul nucleului pe o orbită circulară, unda lui se extinde în jurul orbitei (fig.17).

Deoarece lungimea de undă a unei orbite circulare cu raza r este egală cu $2\pi r$, stabilitatea orbitei este dată de relaţia:

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} ,$$

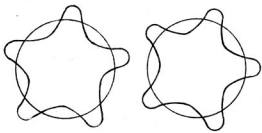


Fig.17

în care n este un număr întreg. Această relaţie reprezintă condiţia de stabilitate a orbitelor electronice conform postulatului (I) al lui Bohr.

Conform mecanicii ondulatorii, electronii se rotesc în jurul nucleului cu o viteză atît de mare, încît nucleul devine înconjurat de o zonă de electricitate negativă, de un nor electronic, care are o densitate mai mare sau mai mică într-un anumit punct.

Întrucît electronul nu este prezent la fel de frecvent în toate regiunile spaţiului din jurul nucleului, mecanica ondulatorie nu precizează poziţia exactă pe care o ocupă un electron în spaţiu, ci numai probabilitatea, mai mare sau mai

mică, ca electronul să se găsească la un moment dat într-un punct sau altul din acel spaţiu. Acolo unde densitatea norului electronic va fi mai mare, şi probabilitatea găsirii electronului va fi mai mare. Astfel, pentru atomul de hidrogen există un nor electronic a cărui densitate electronică maximă se găseşte în jurul nucleului atomului de r = 0,53 Å, ceea ce corespunde primului strat cuantic K din atomul lui Bohr, adică pentru n = 1.

Electronii, rotindu-se în jurul nucleului, sînt caracterizaţi, după mecanica ondulatorie, prin anumite funcţii, numite funcţii de undă orbitale sau orbitali. Se spune că electronul ocupă un orbital. Fiecare orbital este caracterizat prin patru numere cuantice: n - număr cuantic principal; ℓ - număr cuantic secundar, numit azimutal; m - număr cuantic magnetic şi s - numărul cuantic al spinului, care au următoarea semnificaţie:

- Numărul cuantic principal, determină numărul straturilor electronice, adică totalitatea electronilor cu valori egale ale numărului cuantic principal n. Electronii au acelaşi număr cuantic principal, se găsesc aproximativ la aceeaşi distanţă de nucleu şi formează un strat electronic. Conform mecanicii ondulatorii, numărul cuantic principal determină distribuţia radială a densităţii electronice în jurul nucleului. El poate avea toate valorile numerelor pozitive întregi 1, 2, 3, 4, ..., n. Stratul n=1 se numeşte stratul K, iar electronii - electroni K ; stratul n = 2, 3, 4, 5, 6 şi 7 se numeşte stratul L, respectiv M, N, O, P şi Q, iar electronii se numesc electroni L, M, N, O, P sau Q. Se observă că cu cît valoarea lui n este mai mare, cu atît stratul se află la o distanţă mai mare de nucleu, legătura dintre electronii existenţi în acel strat şi nucleu fiind mai slabă.

Un element oarecare are un număr de straturi electronice egale cu numărul perioadei în care se găseşte aşezat în sistemul periodic. Straturile electronice, exceptînd stratul K, sînt formate din substraturi.

- Numărul cuantic secundar determină substraturile electronice, adică orbitalii şi forma lor, care poate fi circulară sau eliptică. El determină forma norului electronic şi

alungirea sa. Valorile posibile ale lui ℓ depind de valoarea corespunzătoare lui n şi poate lua valorile de la zero la n - 1, deoarece între numerele cuantice n şi ℓ există relaţia: $\ell \leq n - 1$. Astfel, dacă n = 3, ℓ poate avea valorile 2, 1, 0.

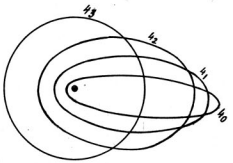


Fig.18

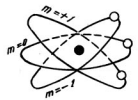


Fig.19

Cu cît ℓ este mai mic, cu atît orbita sa eliptică este mai alungită; la valoarea maximă a lui ℓ, adică la $\ell = n - 1$, elipsa se transformă în cerc, aşa cum se vede în figura 18.

- Numărul cuantic magnetic determină momentul magnetic orbital, adică orientarea în spaţiu a planului orbitalului electronic (fig.19). El poate avea toate valorile numerelor întregi cuprinse între $+\ell$ şi $-\ell$, adică în total poate avea $2\ell + 1$ valori diferite. Astfel, pentru $\ell = 0$, m = 0; pentru $\ell = 1$, m = -1; 0; +1; pentru $\ell = 2$, m = - 2; -1; 0; +1; + 2.

- Numărul cuantic al spinului se datoreşte mişcării electronului în jurul propriei sale axe, mişcare numită spin, care dă naştere unui moment magnetic propriu al electronului. El nu poate avea decît două valori: $+\frac{1}{2}$ şi $-\frac{1}{2}$, după cum momentul cinetic al electronului este orientat în acelaşi sens sau în sens opus cu momentul magnetic.

Bazaţi pe calcule asupra cărora nu insistăm, s-a arătat că un strat cu număr cuantic principal n are n^2 orbitali. Astfel, stratul cu n = 1, 2, 3, 4, adică stratul K, respectiv L, M, N, are $1^2 = 1$, respectiv $2^2 = 4$; $3^2 = 9$; $4^2 = 16$ orbitali.

Orbitalii aceluiaşi strat sînt caracterizaţi prin numerele cuantice secundare ℓ, cu valorile 0, 1, 2, 3, 4, ... , n-1 faţă de valoarea numărului cuantic principal n. Pentru

un anumit număr cuantic secundar ℓ, numărul orbitalilor posibili este egal cu: $(2\ell + 1)$. Astfel:

- pentru $\ell = 0$, numărul orbitalilor este $2 \cdot 0 + 1 = 1$;
- pentru $\ell = 1$, numărul orbitalilor este $2 \cdot 1 + 1 = 3$;
- pentru $\ell = 2$, numărul orbitalilor este $2 \cdot 2 + 1 = 5$;
- pentru $\ell = 3$, numărul orbitalilor este $2 \cdot 3 + 1 = 7$.

În conformitate cu principiul excluziunii al lui W.Pauli, doi electroni ai aceluiaşi atom nu pot să aibă toate cele patru numere cuantice identice; fiecare orbital poate fi ocupat de maximum 2 electroni cu spini opuşi ($\uparrow\downarrow$), numiţi electroni cuplaţi.

Dacă numărul orbitalilor posibili pentru un anumit număr cuantic secundar ℓ este $(2\ell + 1)$ şi fiecare orbital poate fi ocupat de maximum 2 electroni cuplaţi, atunci numărul maxim de electroni dintr-un substrat este dat de relaţia: $2(2\ell + 1)$. Astfel, stratul cu $n=1, 2, 3, 4$, adică stratul K, respectiv L, M, N, conţin $2 \cdot 1^2 = 2$, respectiv $2 \cdot 2^2 = 8$; $2 \cdot 3^2 = 18$; $2 \cdot 4^2 = 32$ electroni etc. În realitate, numai straturile K, L, M şi N sînt complet ocupate cu electroni; în unii atomi, straturile O, P şi Q sînt parţial ocupate.

După cum s-a amintit, în afară de stratul K, toate celelalte straturi sînt formate din substraturi. Astfel, stratul L este format din două substraturi: L_0 şi L_1 sau 2_0 şi 2_1; stratul M are trei substraturi: M_0, M_1 şi M_2 sau 3_0, 3_1, 3_2; stratul N are patru substraturi: N_0, N_1, N_2, N_3 sau 4_0, 4_1, 4_2, 4_3; stratul O are patru substraturi ocupate cu electroni O_0, O_1, O_2, O_3 sau 5_0, 5_1, 5_2, 5_3; stratul P are trei substraturi ocupate cu electroni P_0, P_1, P_2 sau 6_0, 6_1, 6_2, iar stratul Q are numai substratul Q_0 sau 7_0 ocupat cu electroni.

În fizica atomică se obişnuieşte notarea substratului cu doi electroni $\ell = 0$ cu litera s; substratul cu 6, respectiv 10 sau 14 electroni, adică substraturile cu $\ell = 1, 2, 3$, cu literele p, d, respectiv f, iar electronii respectivi se numesc electroni s, p, d, f.

Succesiunea completării straturilor electronice

Orice atom are o structură a straturilor electronice identică, afară de foarte mici diferenţe faţă de atomul elementului precedent din sistemul periodic, cu menţiunea că el conţine un electron mai mult decît acesta în unul din straturi. Astfel, dacă se aranjează atomii în ordinea crescîndă a lui Z, se observă că atomul unui element oarecare posedă un electron mai mult decît atomul elementului care-l precedă în sistemul periodic şi totodată sarcina pozitivă a nucleului său creşte tot cu o unitate. Electronii se completează pe orbitalii straturilor K, L, M, N, O, P şi Q de jos în sus, începînd cu nivelul de energie cel mai scăzut al stratului K, numit şi stratul stării fundamentale.

Fiecare electron nou se aranjează astfel încît energia sa totală să fie minimă. Pe acelaşi orbital nu se poate roti, după cum s-a arătat, decît maximum doi electroni cu spinii opuşi; împerecherea a 2 electroni cu spini opuşi(electroni cuplaţi) pe acelaşi orbital duce la compensarea momentelor lor magnetice, fapt care stabilizează sistemul. Dacă orbitalul este ocupat de un singur electron, se spune că electronul este neîmperecheat.

Orbitalii se deosebesc între ei prin dimensiuni, formă şi orientare. Orbitalii electronilor care aparţin aceluiaşi substrat, făcînd parte din acelaşi strat, au aceleaşi dimensiuni, aceeaşi formă şi acelaşi nivel energetic, deosebindu-se între ei numai prin orientarea lor spaţială. În figura 20 se dă forma şi orientarea orbitalilor s, p şi d.

Orbitalii s au o simetrie sferică; orbitalii p au forma unui 8 alungit. Ei sînt orientaţi în atom în unghi drept,după axele x, y şi z, care trec prin nucleu. Orbitalii d sînt mai complicaţi şi au şi ei anumite orientări în atom.

Electronii care se rotesc pe orbitali mai apropiaţi de nucleu, care au nivele de energie mai scăzute, sînt, prin urmare, mai stabili.

Repartiţia electronilor în straturi şi substraturi, adică configuraţia electronică a atomilor, se poate uşor urmări pe figura 21, în care cercurile simbolizează orbitali posibili,

desenaţi începînd cu nivelul energetic cel mai scăzut; orbitalii se completează cu electroni succesiv , de jos în sus, începînd cu nivelul energetic cel mai scăzut, adică în ordi-

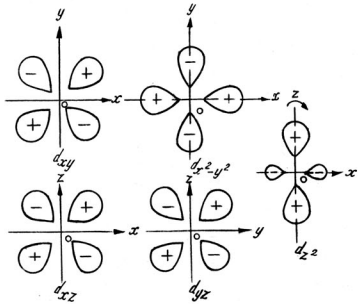


Fig.2o a

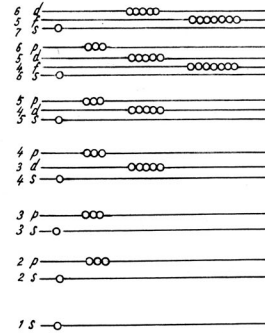


Fig.21

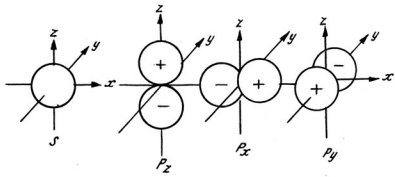


Fig.2o b

nea: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

Se observă că diferenţa de energie dintre diferitele straturi care corespund valorilor crescînde ale nivelelor energetice se micşorează de la stratul K la Q, cea mai mare diferenţă de energie fiind între straturile K şi L; se observă, de asemenea, că începînd cu stratul n = 4 are loc o schimbare a nivelelor energetice. Astfel, substraturile 3d şi 4s au nivele energetice aproape identice, deşi aparţin la straturi electronice diferite. La fel, substraturile 4d şi 5s, 5d şi 6s, 4f şi 6s, substraturile 4d, 5d, 4f avînd nivele energetice cu puţin superioare substraturilor 5s şi 6s.

În același strat electronic, orbitalii se ocupă deci cu electroni în ordinea crescîndă a valorii lui ℓ (în ordinea s, p, d, f) și cea descrescătoare a excentricității orbitelor eliptice, orbitele circulare ocupîndu-se cele din urmă. După regula lui Hund și din datele spectrale, electronii se așază astfel în orbitali pentru o valoare dată lui ℓ, încît numărul electronilor necuplați să fie cel mai mare.

Pentru formularea structurii electronice a atomilor s-a adoptat ca, în analogie cu formulele chimice, să se folosească formule electronice, în care: se indică valoarea numărului cuantic principal n printr-o cifră, după care se trec literele s, p, d, f, care reprezintă substraturile (numărul cuantic secundar ℓ); numărul electronilor din substrat se trece sub formă de exponent la litera respectivă, care reprezintă substratul. După acest principiu, formulele de structură electronice ale elementelor cu Z = 1 - 10 sînt următoarele:

1 H	$1s^1$			
2 He	$1s^2$			
3 Li	$1s^2$	$2s^1$		
4 Be	$1s^2$	$2s^2$		
5 B	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	
6 C	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$	
7 N	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$	
8 O	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$	
9 F	$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	
10 Ne	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	

Atomul de hidrogen, primul element din sistemul periodic, are un singur electron în stratul K_0, adică în substratul cu n = 1 și ℓ = 0, care se mai notează prin formula de structură electronică cu: $1s^1$.

Elementul următor este He și conține față de hidrogen un electron în plus așezat în același substrat; acești electroni au, conform principiului lui Pauli, spini opuși, sînt deci

cuplaţi, fapt care conferă atomului de He o mare stabilitate. Formula de structură electronică a He este: $1s^2$. Hidrogenul şi heliul formează **prima** perioadă, cei doi electroni ai He găsindu-se în toate celelalte elemente, formînd stratul K.

Cu litiul începe perioada 2 a sistemului periodic şi totodată completarea stratului L, substratul 2_0, pe care se află electronul său de valenţă, care-i mult mai slab legat decît electronii precedenţi; acest substrat se completează la Be, care are 2 electroni pe el. Substratul 2_1, cu $n = 2$ şi $\ell = 1$, pe care poate să se găsească maximum 6 electroni, începe să fie ocupat la B($1s^2\ 2s^2\ 2p^1$) şi se completează pînă la Ne, care are formula de structură electronică: Ne : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

Astfel, B are 2 electroni pe 2_0 şi unul pe 2_1 ; carbonul, azotul, oxigenul, fluorul şi neonul conţin cîte un electron în plus unul faţă de altul, electroni care sînt aşezaţi tot pe 2_1. La Ne ($Z = 10$), cu care se încheie perioada, 2, stratul L cel mai exterior este completat cu 8 electroni, 2 electroni s şi 6 electroni p, care conferă acestei configuraţii o mare stabilitate, iar elementelor respective mare inerţie chimică. În acelaşi timp, această configuraţie explică caracterul electronegativ al fluorului, oxigenului şi azotului, elemente vecine cu Ne, manifestat prin tendinţa de a cîştiga 1,2 respectiv 3 electroni, pentru a trece la configuraţia stabilă a Ne, caracterizată prin substraturi s şi p ocupate complet de electroni cuplaţi, adică cu spini opuşi.

Stratul L, astfel completat de către Ne, rămîne neschimbat la toate celelalte elemente, perioada 2 neputînd conţine decît 8 elemente.

Perioada 3 începe cu Na, care are aceeaşi configuraţie electronică ca şi Ne, avînd un electron în plus faţă de acesta, aşezat în stratul M, substratul 3 ($n = 3$; $\ell = 0$):

$$Na : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1,$$

substratul 3_0 completîndu-se la Mg. Substratul imediat superior lui 3_0 este 3_1, care poate conţine maximum 6 electroni; ocuparea lui începe la Al şi se termină la Ar.

În notaţia structurii electronice a atomului se obişnuieşte să se treacă numai electronii din stratul exterior, omiţînd complet notaţia straturilor interioare, în întregime ocupate de electroni, sau trecînd în locul acestora, în paranteze mari, numai simbolul gazului rar care precede elementul respectiv în sistem. Astfel, atomii de Na, Mg, Al şi Ar se mai pot nota:

Na : $[Ne]\ 3s^1$ Al: $[Ne]\ 3s^2\ 3p^1$
Mg : $[Ne]\ 3s^2$ Ar: $[Ne]\ 3s^2\ 3p^6$

După ocuparea substraturilor 3_1 ar fi de aşteptat să se înceapă ocuparea substratului 3_2 ($n = 3, \ell = 2$), care poate conţine maximum 10 electroni. Întrucît substratul 3_2 are un nivel energetic superior substratului 4_0, substratul 3_2 rămîne neocupat, iar electronul de valenţă al potasiului, element care urmează după Ar şi cu care se începe perioada 4 a sistemului, se găseşte aşezat pe 4_0; acest substrat se completează la Ca.

Formula de structură a acestor elemente este:

K : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ sau K : $[Ar]\ 4s^1$
Ca: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ sau Ca: $[Ar]\ 4s^2$

De la scandiu cu Z = 21 şi care urmează după Ca, începe completarea substratului lăuntric 3_2, neocupat, cei 2 electroni 4s rămînînd pe stratul N mai dinafară. Acest substrat 3_2 poate conţine maximum 10 electroni şi este ocupat de elementele cu Z = 21 - 30 cuprinse între Sc şi Zn
(Sc : $[Ar]\ 3d^1\ 4s^2$, Zn : $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$).
Aceste elemente la care electronii de valenţă nu se mai adaugă la stratul exterior, ci completează un strat interior(3d), rămas neocupat, conţin numai 2 electroni de valenţă în substratul exterior 4s (excepţie fac Cr şi Cu, care au 1 electron) şi se numesc elemente de trecere sau tranziţionale. Ele conţin în ultimul strat 2 electroni s, electronul lor distinctiv găsindu-se pe penultimul strat, care poate conţine 9-18 electroni, dintre care 1 - 10 electroni pe substratul d;

cu alte cuvinte, elementele de trecere conţin substraturi electronice interioare în curs de completare. Pînă la Mn, care are 5 electroni pe substratul 3d, deci jumătate din numărul total al electronilor ce pot exista pe acest substrat, pot fi cedaţi toţi electronii de pe substratul 3d şi 4s, după cum rezultă din existenţa ionilor Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}. De la Ti mai departe pot exista şi ioni stabili, cu încărcări inferioare, ca Mn^{2+} şi Cr^{3+}, fapt care dovedeşte că electronii din substratul 3d sînt parţial mai strîns legaţi.

Aceste elemente de trecere pot ceda şi numai electronii din substratul 4s şi să formeze ioni electropozitivi bivalenţi.

După ce substratul 3d a fost ocupat complet cu electroni, începe ocuparea substratului 4p ($n = 4$; $\ell = 1$) la Ga cu $Z = 31$ şi se termină la Kr cu $Z = 36$, care are 8 electroni cuplaţi în stratul N ($n = 4$), şi prezintă deci o configuraţie de gaz rar; cu Kr se încheie şi perioada 4, care conţine 18 elemente:

Ga : $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$
Kr : $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$

Cu perioada 5, care cuprinde 18 elemente cu $Z = 37 - 54$, începe completarea unui nou strat electronic, stratul O($n=5$). Rb şi Sr, primele elemente din perioadă, au 1 respectiv 2 electroni în plus pe substratul 5s ($n = 5$; $\ell = 0$); substraturile 4d şi 4f au rămas libere, deoarece au nivele energetice superioare lui 5s.

După completarea substratului 5s începe completarea lui 4d ($n = 4$; $\ell = 2$), care au nivel energetic imediat superior lui. Substratul 4d se completează cu elementele care au $Z = 39 - 48$ şi sînt cuprinse între Y şi Cd (Y : $[Kr]\ 4d^1\ 5s^2$, Cd: $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$).

Aceste elemente au 2 electroni s în ultimul strat (5s), electronul distinctiv găsindu-se în stratul cu număr cuantic imediat inferior ultimului strat. Elementele al căror electron distinctiv se găseşte în substratul d($n = 4$; $\ell = 2$) formează grupa a doua de elemente de trecere.

La elementele următoare cu Z = 49 - 54 cuprinse între In şi Xe (In : [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^1$, Xe : [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$) electronii distinctivi ocupă substratul 5p (n = 5 ; ℓ = 1). Cu xenonul, care are în acest strat 8 electroni cuplaţi, se încheie perioada 5.

Cu perioada 6, care conţine 32 de elemente (Z = 55 - 86), se deschide un nou strat, şi anume P, cu n = 6. Cs şi Ba, cu aceeaşi configuraţie a straturilor interioare ca şi Xe, au electronii de valenţă pe 6s (n = 6 ; ℓ = 0). Elementul următor din sistemul periodic este, La, cu Z = 57 şi are electronul distinctiv în stratul O, substratul 5d (n = 5; ℓ = 2). Substraturile 5d şi 4f avînd nivele energetice foarte apropiate, de la La începe completarea substratului intern 4f, rămas vacant, aşa încît la următoarele 14 elemente, cu Z = = 58 - 71, cuprinse între Ce şi Lu (Ce: [Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$, Lu : [Xe] $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$), cunoscute sub numele de lantanide sau pămînturi rare, electronii distinctivi se află pe substratul 4f (n = 4 ; ℓ = 3), care are 7 orbitali şi pot fi ocupaţi de 14 electroni; ele au deci 2 electroni în 6s, 1 electron în 5d şi 1-14 electroni în 4f, au deci structura electronică:

straturi interioare + $(n-2)f^{1-14}(n-1)\,d^{1}ns^2$, unde n = 6.

Configuraţia electronică a lantanidelor explică asemănarea chimică a acestora cu Sc, Y, La, cu aceeaşi configuraţie electronică a straturilor exterioare. Lantanidele funcţionează trivalent, ca şi Sc, Y şi La, întrucît pierd cei 3 electroni ($6s^2$ şi $5d^1$), transformîndu-se în ioni trivalenţi.

Întrucît comportarea chimică a elementelor se datoreşte electronilor din straturile exterioare, în primul rînd electronilor s şi p şi în al doilea rînd electronilor d; electronii 4f ai lantanidelor, aflîndu-se aşezaţi faţă de electronii de valenţă, într-un strat prea interior, nu contribuie, decît în foarte mică măsură, la proprietăţile chimice ale acestor elemente, fapt care explică marea lor asemănare chimică.

Elementele care urmează după Lu, cuprinse între Hf şi Hg cu Z = 72 - 80 (Hf: [Xe] $4f^{14}$ $5d^2$ $6s^2$, Hg: [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$),

au electronii distinctivi pe sub substratul 5d(n = 5; =2) şi formează grupa a treia de elemente tranziţionale.

La elementele următoare cuprinse între Tl şi Rn cu Z = = 81 - 86 (Tl : [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^1$, Rn: [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^6$), electronii distinctivi se găsesc pe substratul 6p (n = 6; ℓ = 1); cu Rn, care are în ultimul strat 8 electroni cuplaţi, se încheie perioada 6.

Cu elementul franciu(Z = 87) începe perioada 7 şi completarea unui nou strat electronic, stratul Q, cu substratul 7s (n = 7 ; ℓ = 0), care este complet ocupat la Ra (Fr: [Rn] $7s^1$, Ra: [Rn] $7s^2$). Elementul următor este Ac, cu Z = 89 şi electronul distinctiv în 6d, analog La, în 5d. Cu elementele care urmează după Ac, cunoscute pînă astăzi, cuprinse între Th şi Lw, cu Z = 90 - 103 (Th : [Rn] $5f^1$ $6d^1$ $7s^2$, Lw: [Rn] $5f^{14}$ $6d^1$ $7s^2$), nu se continuă ocuparea substratului 6d, cum se credea înainte, ci începe ocuparea substratului 5f, cu nivele energetice foarte apropiate, formîndu-se o nouă familie de elemente, analogă lantanidelor, familia actinidelor. Acestea sînt: toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu, americiu, curiu, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleeviu, nobeliu, lawrenciu.

În tabela 8 este dată structura electronică a elementelor cu Z = 1 - 103.

Tabela 8

Structura electronică a elementelor chimice

Perioada	Z	Simbol	K	L	M	N	O	P	Q
			1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
1	1	H	1						
	2	He	2						
2	3	Li	2	1					
	4	Be	2	2					
	5	B	2	2 1					
	6	C	2	2 2					
	7	N	2	2 3					
	8	O	2	2 4					
	9	F	2	2 5					
	10	Ne	2	2 6					

Tabela 8 (urmare)

Perioada	Z	Simbol	K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
3	11	Na	2	2	6	1														
	12	Mg	2	2	6	2														
	13	Al	2	2	6	2	1													
	14	Si	2	2	6	2	2													
	15	P	2	2	6	2	3													
	16	S	2	2	6	2	4													
	17	Cl	2	2	6	2	5													
	18	Ar	2	2	6	2	6													
4	19	K	2	2	6	2	6	-	1											
	20	Ca	2	2	6	2	6	-	2											
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	-	-	1							
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	-	-	2							
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	-	2							
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	-	2							
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	-	1							
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	-	1							
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	-	1							
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	-	1							
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	-	1							
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	-							
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	1							
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2							
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	1						
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	2						
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	3						
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	4						
	53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	5						
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6						

Tabela 8 (urmare)

Perioada	Z	Simbol	K	L		M			N				O				P		Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	1			
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	2			
	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	1	-	2			
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	-	2			
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	-	2			
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	-	2			
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	-	2			
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	-	2			
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	-	2			
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	-	2			
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	-	2			
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	-	2			
6	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	-	2			
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	-	2			
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	-	2			
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	-	2			
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	-	2			
	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	-	2			
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	-	2			
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	-	2			
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	-	2			
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	-	2			
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	-	2			
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	-	1			
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	1			
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2			
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	1		
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	2		
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	3		
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	4		
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	5		
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6		
	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	-	1
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	-	2
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	1	2
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	2	2
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2
7	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2
	103	Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2

Reprezentarea în mod schematic a distribuţiei electronilor în atomi, după nivelele energetice, se mai poate face ţinînd seama de faptul că electronii din acelaşi strat şi substrat cu numerele cuantice magnetice identice formează o căsuţă electronică; fiecare orbital corespunde unei căsuţe, în care electronii se notează prin săgeţi, deosebirile dintre spinii acestor electroni fiind date de sensurile diferite ale săgeţilor.

O căsuţă poate fi dată de un singur electron necuplat sau de maximum doi electroni cu spini antiparaleli (↑↓)(electroni cuplaţi, împerecheaţi), conform principiului lui Pauli.

Ca şi formulele electronice, în reprezentarea distribuţiei electronilor în căsuţe se obişnuieşte a se indica numai repartiţia pe orbitali a electronilor de valenţă, omiţîndu-se straturile interioare, complet ocupate cu electroni, sau trecînd în locul acestora, în paranteze mari, gazul rar care precede elementul respectiv în sistemul de clasificare.

Astfel, reprezentarea electronilor la atomii de azot, fluor şi mangan va fi:

N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ sau $[He]\ \boxed{\uparrow\downarrow}_{2s^2}\ \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}_{2p^3}$ sau straturi interioare + $+\ 2s^2\ 2p^3$

F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ sau $[He]\ \boxed{\uparrow\downarrow}_{2s^2}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}_{2p^5}$ sau straturi interioare + $+\ 2s^2\ 2p^5$

Mn: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$ sau $[Ar]\ \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}_{3d^5}\ \boxed{\uparrow\downarrow}_{4s^2}$ sau straturi interioare + $3d^5\ 4s^2$

Structura electronică a atomilor elementelor după aşezarea lor în grupele sistemului periodic se poate uşor urmări pe tabela 9.

Din studiul aşezării electronilor atomilor elementelor se observă că:

- nemetalele au următoarea structură electronică: $ns^2\ np^{2-5}$, exceptînd borul $ns^2\ np^1$;

Tabela 9

	Elemente normale		Elemente de tranziţie		Lantanide şi actinide
GRUPA I	H, Li, Na, K Rb, Cs, Fr Cu, Ag, Au	ns^1			
GRUPA II	Be, Mg, Ca Sr, Ba, Ra Zn, Cd, Hg	ns^2			Lantanide şi actinide
GRUPA III	B, Al, Ga In, Tl.	$ns^2\ np^1$	Sc, Y, La	$(n-1)d^1ns^2$	$(n-2)f^{1-14}$
GRUPA IV	C, Si, Ge Sn, Pb	$ns^2\ np^2$	Ti, Zr, Hf, Th	$(n-1)d^2ns^2$	$(n-1)d^1ns^2$
GRUPA V	N, P, As Sb, Bi	$ns^2\ np^3$	V, Nb, Ta, Pa	$(n-1)d^3ns^2$	
GRUPA VI	O, S, Se, Te Po	$ns^2\ np^4$	Cr, Mo, W, U	$(n-1)d^4ns^2$	
GRUPA VII	F, Cl, Br, J, At	$ns^2\ np^5$	Mn, Te, Re	$(n-1)d^5ns^2$	
GRUPA VIII			Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt	$(n-1)d^{6-8}ns^2$	
GRUPA O	(He) (1) Ne, Ar Kr, Xe Rn				(1) (ns^2)

In grupele V, VI, VII, VIII elementele Nb, Mo, Tc; Ru, Rn, Pd şi Os, Ir, Pt au o structură diferită de cea indicată.

- metalele adevărate $ns^{1-2}\ np^{1-2}$;
- metalele de trecere $(n-1)\ d^{1-10}\ ns^2$;
- lantanidele $(n-2)\ f^{1-14}(n-1)d^1\ ns^2$, în care n = 6;
- actinidele $(n-2)f^{1-14}\ \ (n-1)d^1\ ns^2$, în care n = 7.

Din tabelă se observă că elementele care formează grupele principale notate cu a în sistemul clasic al elementelor au ca electron de valenţă numai electroni s şi p, în număr egal cu numărul grupei şi care se găsesc în stratul cel mai exterior.

Penultimul strat al acestor elemente este saturat şi conţine 8 electroni, în cazul perioadelor mici, sau este pseudosaturat şi conţine 18 electroni, în cazul perioadelor mari. Se ştie că straturile cu 18 electroni sînt tot atît de stabile ca şi cele formate din 8 electroni.

În aceeaşi categorie intră şi elementele din subgrupele I şi a II-a ale sistemului, cu 1, respectiv 2 electroni s în ultimul strat şi 18 electroni în penultimul strat.

Elementul de trecere, adică acela care formează grupele secundare, notate cu b în sistemul clasic al elementelor, au ca electron de valenţă electronii s şi d. Ele prezintă două stări electronice mai stabile: una în care orbitalii d sînt complet ocupaţi cu electroni, cazul ultimului element al fiecărei serii (Zn, Cd şi Hg cu 18 electroni în penultimul strat), şi una în care orbitalii d sînt pe jumătate ocupaţi (conţin cîte un singur electron), cazul Mn, Mo şi Re; aceste stări electronice mai stabile explică şi structura electronică diferită a Cu, Ag, Au, Cr, Mo, Pd, Pt, la care un electron din orbitalul exterior s trece într-un orbital d din stratul imediat inferior.

Structura electronică a elementelor explică periodicitatea proprietăţilor fizice şi chimice. Cauza principală a repetării periodice a proprietăţilor fizice şi chimice ale elementelor aşezate în ordinea crescîndă a numărului de ordine este repetarea periodică a procesului de construire a unor noi straturi exterioare de electroni; în acelaşi timp, energia de legătură a electronilor de valenţă determină la elementele din aceeaşi grupă, diferenţa în proprietăţile elementelor analoge şi a compuşilor de acelaşi tip. Astfel, datorită faptului că energia de legătură a electronilor de valenţă scade în grupă cu creşterea lui Z se explică: creşterea proprietăţilor bazice ale oxizilor şi hidroxizilor de acelaşi tip, scăderea stabilităţii hidrurilor de tipul EH_4, EH_3, EH_2 şi EH, precum şi creşterea caracterului acid al EH_2 şi EH.

Capitolul 7

RADIOACTIVITATEA ŞI NUCLEUL ATOMIC

In capitolul despre structura atomului s-a arătat că atomul este format dintr-un nucleu atomic şi un înveliş electronic. Nucleul atomic, deşi reprezintă aproximativ a 10 000-a parte din diametrul atomului, conţine aproape întreaga masă a atomului şi are un număr diferit de sarcini pozitive, după natura elementului, egal cu numărul electronilor din învelişul atomilor. S-a arătat că proprietăţile chimice şi unele proprietăţi fizice ale atomului sînt determinate de structura straturilor electronice. Alte proprietăţi ale atomului,ca masa, emiterea în mod spontan sau provocat de radiaţii, îşi au sediul în nucleu, care are şi el o structură complexă şi care face obiectul de studiu al fizicii nucleare.

1. RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Proprietatea pe care o au unele elemente libere sau combinate de a emite în mod spontan energie sub forma unor radiaţii poartă numele de radioactivitate, iar elementele respective se numesc elemente radioactive. Radioactivitatea a fost descoperită în 1896 de către H.Beckquerel, care a arătat că uraniul emite în mod spontan radiaţii. Această descoperire este strîns legată de cercetările Mariei Skłodovska - Curie, care a introdus termenul de radioactivitate, şi ale lui Pierre Curie, care a descoperit în 1898 alte două elemente radioactive naturale: Po şi Ra. Ulterior s-au descoperit în natură şi alte elemente radioactive, ca: Th, Ac, K, Rb, In, Re, şi unele lantanide.

Substanţele radioactive emit trei feluri de radiaţii: α (helioni sau nuclee de heliu), β^- sau β (electroni), β^+ (pozitroni) şi γ (fotoni), particule de lumină speciale. Radiaţia γ nu apare niciodată singură, ci însoţeşte radiaţia α sau β.

Proprietăţile radiaţiilor radioactive:

- Au putere de ionizare, adică fac aerul sau alte gaze bune conducătoare de electricitate. Puterea de ionizare se datoreşte îndeosebi razelor α; razele β au o acţiune ionizantă mult mai slabă, iar cele γ aproape nu au acţiune ionizantă.
- Produc luminascenţă anumitor substanţe. Astfel, diamantul expus acestor radiaţii prezintă o luminascenţă albastră. La fel, unele minerale, săruri, sticle, un ecran acoperit cu ZnS iradiate devin luminascente.
- Impresionează placa fotografică.
- Accelerează diferite reacţii chimice. Astfel, compuşi ca HCl, NH_3, CO, CO_2 pot fi sintetizaţi din elemente sub acţiunea acestor radiaţii sau pot fi descompuşi în elemente componente.
- Asupra organismelor vii exercită, în funcţie de doză, acţiuni binefăcătoare sau nocive.

Metode pentru decelarea radiaţiilor. Proprietatea ce o au unele substanţe de a produce o mică scînteiere (scintilaţie) sub acţiunea radiaţiilor radioactive a condus la construirea unui aparat numit spintariscop, care conţine un ecran confecţionat dintr-o astfel de substanţă. După numărul scintilaţiilor se poate determina cîte particule α lovesc ecranul, respectiv cîte particule sînt emanate de o cantitate de substanţă în unitatea de timp. Metodele cele mai exacte pentru determinarea radiaţiilor se bazează pe proprietatea acestora de a ioniza gazele prin care trec. Aparatele folosite sînt: camera de ionizare, contorul Geiger-Müller, camera de ceaţă.

Dezintegrarea radioactivă şi legile ei

Dezintegrarea radioactivă constă în emisia din nucleu a radiaţiilor α sau β, însoţite sau nu de radiaţii γ.

Viteza de dezintegrare a elementelor radioactive este foarte variată, independentă de temperatură şi depinde de numărul nucleelor substanţei radioactive care se dezintegrează pe secundă. Intervalul de timp în care se dezintegrează jumătate din numărul nucleelor atomice ale substanţei radioactive se numeşte timp de înjumătăţire sau perioadă şi variază cu natura substanţei radioactive; se notează cu $T_{1/2}$ şi variază de la milionimi de secundă la miliarde de ani. Astfel, U are $T_{1/2} = 10^9$ ani; Ra are $T_{1/2} = 1\,600$ ani; Po are $T_{1/2} = 140$ zile, iar ThC' are $T_{1/2} = 10^{-7}$ s.

Notînd cu n_0 numărul nucleelor substanţei radioactive existente la momentul iniţial $t = 0$ (momentul începerii observaţiilor) arbitrar ales, atunci numărul nucleelor n_t rămase nedezintegrate după un timp t se calculează cu relaţia:

$$n_t = n_0 \cdot e^{-\lambda t},$$

în care e este baza logaritmilor naturali, iar λ constanta de dezintegrare.

Constanta de dezintegrare λ reprezintă fracţiunea M din numărul total A al nucleelor unei substanţe radioactive, care se dezintegrează într-o secundă. Ea este o caracteristică a fiecărui element radioactiv şi nu depinde de acţiunea agenţilor exteriori, $\lambda = M/A$.

Valoarea inversă $1/\lambda$ arată cîţi atomi nedezintegraţi corespund în unitatea de timp la un atom dezintegrat şi caracterizează viaţa medie a atomului elementului radioactiv. În general, fiecare element radioactiv are un singur mod de dezintegrare.

Expulzarea dintr-un nucleu E, de masă atomică A şi de număr atomic Z, a unei particule α, de masă atomică 4 şi de număr atomic 2 revine la transformarea nucleului iniţial într-un nucleu de masă atomică $A - 4$ şi număr atomic $Z - 2$:

$$\frac{A}{Z}E \xrightarrow{\alpha} \frac{A-4}{Z-2}E'$$

Elementul se transmută în urma dezintegrării în alt element cu proprietăţi fizico-chimice deosebite.

Fasc. 6 cda 5918/1966

Căutînd să stabilească o legătură între dezintegrările radioactive de tip α sau β şi locul ocupat de elementele rezultate, în sistemul periodic, Fayans şi Sody în 1913 au stabilit legea deplasării radioactive:

- în dezintegrările de tip α, elementul rezultat se găseşte deplasat în sistemul periodic cu două căsuţe mai la stînga faţă de elementul generator;

- în dezintegrările de tip β, elementul rezultat se găseşte deplasat în sistemul periodic cu o căsuţă mai spre dreapta faţă de elementul generator:

$$ {}^{A}_{Z}E \xrightarrow{\beta} {}^{A}_{Z+1}E' $$

În cele mai frecvente cazuri, dezintegrarea unui element natural nu duce direct la formarea unui nucleu stabil, ci se formează mai multe elemente radioactive intermediare, derivate unul din altul. Totalitatea produselor de dezintegrare provenite de la acelaşi element radioactiv reprezintă seria de dezintegrare a acelui element.

Seriile radioactive

În natură există trei elemente radioactive: uraniul, toriul şi actiniul, de la care derivă cîte o serie (familie) de dezintegrare.

- Seria uraniului începe cu ${}^{238}_{92}U$. Filiaţia ei cuprinde Ra şi Po, termenul final al seriei fiind ${}^{206}_{82}RaG$.

- Seria toriului începe cu ${}^{232}_{90}Th$; termenul final al acestei serii este ${}^{208}_{82}ThD$.

- Seria actiniului începe cu ${}^{235}_{82}Ac$, termenul final al acestei serii fiind ${}^{207}_{82}AcD$.

Termenii finali ai acestor serii nu sînt radioactivi, avînd toţi acelaşi Z = 82, dar cu numere de masă diferite. Avînd acelaşi Z, ei au aceeaşi configuraţie electronică, deci aceleaşi proprietăţi fizico-chimice cu Pb, element cu Z = 82

şi A = 207,20. În filiaţia acestor trei serii naturale de elemente radioactive există cîte un gaz rar, radonul (emanaţie de radiu) în seria uraniului, toronul(emanaţie de toriu)în seriatoriului şi actinonul(emanaţie de actiniu)în seria actiniului.

În afară de aceste trei serii se mai cunoaşte încă o serie a neptunului, care începe cu $^{241}_{94}Pu$. Seria neptunului este o familie artificială de elemente radioactive, care se deosebeşte de seriile naturale şi prin aceea că în filiaţia sa lipseşte gazul rar, cu Z = 86, şi apar izotopii, cu Z = 85 (astatiniul) şi cu Z = 87 (franciul), neîntîlniţi în seriile naturale. Termenul final al acestei serii este Bi, element cu Z = 83 şi A = 209 şi nu plumbul.

I z o t o p i

Descoperirea plumbului în mineralele radioactive a arătat că masa atomică a acestuia nu este aceeaşi în diferitele minerale; astfel, plumbul în mineralele de uraniu (RaG) are masa atomică 206, cel din mineralele de actiniu (AcD) are masa atomică 208. În urma acestei descoperiri s-a dedus că plumbul obişnuit cu masa atomică de 207,20 este un amestec de diferite specii de atomi de plumb cu mase atomice diferite. Într-adevăr, cu ajutorul spectografului de masă s-a dovedit că Pb obişnuit este un amestec de 4 specii de atomi cu masele 204, 206, 207 şi 208, în proporţie de 1,5%; 23,6%; 22,6% şi respectiv 52,3%.

Şi alte elemente sînt formate din amestecuri, în proporţii constante de atomi cu mase diferite. La oricare din aceste elemente, atomii care formează amestecul au acelaşi număr atomic.

Astfel de elemente care au acelaşi Z, dar număr de masă diferit, se numesc izotopi. Numele vine de la „isos topos" (acelaşi loc), deoarece ei se găsesc în acelaşi loc în sistemul periodic.

Fenomenul de izotopie se întîlneşte la marea majoritate a elementelor; astfel, din cele 90 de elemente naturale cunoscute, numai 23 sînt elemente unitare sau pure, adică for-

mate dintr-o singură specie de izotopi. Izotopia a explicat existenţa maselor atomice fracţionare ale elementelor. Proporţia de izotopi care alcătuiesc un element mixt natural este totdeauna aceeaşi, indiferent de originea lui.

Pentru a deosebi izotopii aceluiaşi element, notarea lor se face scriind simbolul elementului, în stînga lui sus numărul de masă, iar în stînga jos numărul atomic. Astfel, izotopii hidrogenului se notează $^{1}_{1}H$; $^{2}_{1}D$; $^{3}_{1}T$, iar ai oxigenului se notează $^{16}_{8}O$; $^{17}_{8}O$; $^{18}_{8}O$. Izotopii unui atom avînd aceeaşi configuraţie electronică au aceleaşi proprietăţi chimice. Masa atomică influenţînd proprietăţile fizice ale atomului, izotopii unui atom, avînd mase atomice diferite, au unele proprietăţi fizice diferite.

Nucleul izotopilor este constituit din acelaşi număr de protoni, dar diferă numai prin numărul neutronilor, de aceea separarea izotopilor este o problemă foarte grea; totuşi, folosind unele proprietăţi care depind de masa atomilor, s-au putut separa izotopii unor elemente. Metodele mai des folosite sînt: a) distilarea fracţionată; b) centrifugarea; c) termodifuziunea; d) difuziunea gazelor prin pereţi poroşi; e) separarea electromagnetică; f) separare prin schimburi chimice.

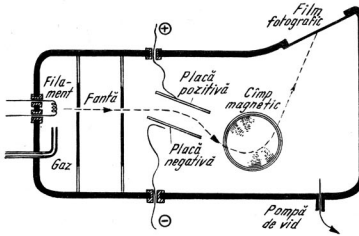


Fig.22

Diferenţa de masă între izotopi este pusă în evidenţă cel mai bine în cîmp electric şi magnetic; de aceea, pentru separarea izotopilor se foloseşte mult spectrograful de masă Aston (figura 22).

Izobari

Cercetîndu-se compoziţia diferitelor elemente mixte (elemente formate dintr-un amestec de izotopi) s-a constatat că unele au cu cîte un izotop cu aceeaşi masă, dar cu număr atomic diferit. Aşa sînt $^{40}_{18}Ar$; $^{40}_{19}K$; $^{40}_{20}Ca$

Atomii cu mase atomice identice dar cu proprietăţi chimice diferite şi care aparţin deci unor elemente diferite se numesc izobari, de la isos baros (aceeaşi greutate).

În fine, există aşa-zisele elemente izomere, care au acelaşi număr de masă şi acelaşi Z, dar proprietăţi radioactive deosebite. Aşa sînt izotopii radioactivi UX_2 şi UZ, ambii cu A = 234 şi Z = 91, care se dezintegrează prin particule β, dar au timpul de înjumătăţire diferit : UX_2 = 1,14 min, iar UZ = 6,7 ore.

2. NUCLEUL ATOMIC

Descoperirea radioactivităţii, dovedirea că radiaţiile sînt nuclee de heliu, constatarea că prin dezintegrare un element se transformă în alte substanţe au arătat că nucleele atomilor au o structură complexă, care conţin particule diferite.

Descoperirea protonilor în nucleu. Prima reacţie nucleară care a dovedit prezenţa protonului în nucleul atomului a fost făcută de Rutherford, care a folosit un dispozitiv format dintr-un recipient metalic C (fig.23), în mijlocul căruia, pe un suport, a aşezat o substanţă care emitea radiaţii α (Ra C), iar într-un perete lateral era un ecran luminescent E. Cînd în recipient era aer n-a observat nici un fenomen deosebit ; cînd aerul a fost înlocuit cu azot pur, pe ecran au apărut scintilaţii. Cum particulele α nu pot parcurge mai mult de 23 cm, iar ecranul fiind la o distanţă mai mare, şi-a pus întrebarea cine produce aceste scintilaţii. Analizînd compoziţia gazului din recipient, a constatat că pe lîngă azot a apărut oxigen, precum şi particule cu sarcină pozitivă, dovedite a fi nuclee de hidrogen (protoni) şi care produceau scintilaţiile pe ecran. El a explicat acest

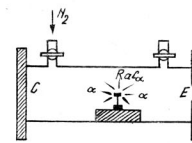


Fig.23

fenomen ca o consecinţă a ciocnirii particulelor α cu nucleele atomilor de azot, cînd se produce o expulzare de protoni, iar nucleele de azot devin nuclee de oxigen:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}\alpha = ^{1}_{1}p + ^{17}_{8}O$$

Nucleul atomului de azot, înglobînd o patriculă α, cîştigă două sarcini pozitive, din care pierde una prin expulzarea unui proton, deci Z se măreşte cu o unitate. Totodată, masa lui atomică creşte cu 4 unităţi, din care pierde una, deci numărul lui de masă se măreşte cu 3 unităţi de masă atomică. Nucleul rezultat este izotopul oxigenului cu Z = 8 şi masă 17. După această experienţă, care a dovedit prezenţa protonilor în nucleu, s-a încercat şi bombardarea altor elemente cu particule α, cînd s-a observat că se pot expulza protoni şi din acestea, cu excepţia elementelor cu nucleu foarte stabil, ca: O, C, He. Nucleele elementelor mai grele, ca: Ti, V, Cr, Ni, avînd mai mulţi protoni, au putere de respingere mare pentru particulele α. De aceea, pentru a fi posibilă expulzarea de protoni din asemenea nuclee, trebuie să se imprime particulelor α o viteză de pătrundere foarte mare.

Descoperirea neutronului. În 1932, Chadwick, bombardînd Be cu particule α, a constatat că el nu expulzează din nucleu proton, ci o particulă cu putere de pătrundere mare, capabilă să străbată plăci groase de plumb. Această particulă nu are sarcină electrică, este neutră, are masa 1,00866 UM, deci superioară sumei maselor protonului şi electronului (1,00727 + 0,00055) şi se notează cu $^{1}_{0}n$, numindu-se neutron.

În stare liberă, neutronul este radioactiv, se dezintegrează într-un proton şi un electron: $^{1}_{0}n \longrightarrow ^{1}_{1}p + ^{0}_{1}e$ şi are $T_{1/2}$ de circa 12 min.

După energia lor, neutronii se împart în: neutroni rapizi, neutroni de viteză medie, neutroni lenţi şi neutroni termici.

Neutronii lenţi, ale căror mişcări sînt asemănătoare mişcărilor ionilor şi ale atomilor, se obţin trecînd neutroni rapizi prin substanţe uşoare, ca: apă, apă grea, parafină, grafit - numite moderatori - unde, lovindu-se de nuclee de

hidrogen, hidrogen greu, carbon, pierd din energia iniţială, devenind lenţi. Cu cît nucleul cu care se ciocneşte este mai uşor, cu atît neutronul pierde o cantitate mai mare de energie.

La bombardarea Be cu particule α , se expulzează un neutron şi Be se transformă în carbon:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}\alpha = ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$$

Întrucît neutronii sînt expulzaţi din nucleu, înseamnă că ei sînt constituenţii nucleului. Neavînd sarcină electrică, neutronii nu au acţiune ionizantă; de asemenea, nu sînt atraşi sau respinşi de cîmpul magnetic sau electric. Astfel se explică puterea lor mare de pătrundere.

Descoperirea altor particule nucleare. S-a observat că la unele transmutaţii mai apare un alt tip de radiaţii formate din particule cu masa identică cu a electronului, însă cu încărcare electrică pozitivă, şi care au fost numite pozitroni (electroni pozitivi). Aceştia se notează $^{0}_{+1}e$ (e^{+}), spre a se deosebi de electroni $^{0}_{-1}e$ (e^{-}). Pozitronii au viaţă scurtă (10^{-8}s) şi se întîlnesc rar, deoarece se combină uşor cu electroni negativi, care se găsesc în învelişul atomilor. Interacţiunea unui pozitron cu un electron duce la formarea a doi fotoni, $e^{+} + e^{-} = 2\nu$.

Studiindu-se stabilitatea nucleului atomic, s-a constatat existenţa unor particule cu încărcare negativă sau pozitivă cu masă variabilă, între aceea a electronului şi a neutronului, numite mezoni. Aceştia au fost descoperiţi ulterior şi în razele cosmice. Mezonii se descompun rapid în electroni pozitivi sau negativi. Electronii proveniţi din transformarea mezonilor formează razele β^{+} sau β^{-} din dezintegrările radioactive. Se cunosc trei grupe de mezoni: L, K şi H (antihiperoni), care se deosebesc prin masă, perioadă şi schemă de dezintegrare.

La fiecare transmutaţie mai apare, pe lîngă electroni, şi o particulă numită neutrino, cu masă mult mai mică decît a electronului, fără încărcare electrică. Se notează cu ν .

Antiparticule. Orice particulă încărcată are şi antiparticula sa, de care se deosebeşte numai prin sarcină şi moment magnetic, opuse particulei. Se notează ca şi particula, avînd deasupra simbolului semnul minus. Experimental s-a pus în evidenţă antineutronul $\bar{n}$, antineutrino $\bar{\nu}$ şi antihiperonul $\bar{\Lambda}$.

Structura nucleului atomic. Încă din 1932 s-a emis ipoteza că nucleul atomic este format din protoni şi neutroni. Nucleul cel mai simplu este al atomului de hidrogen cu masa atomică 1, care este format din 1 proton a cărui sarcină pozitivă egalează sarcina negativă a singurului electron. În nucleul de He se găsesc 2 protoni şi 2 neutroni, ceea ce explică încărcarea +2 şi masa 4. Nucleul atomului Li este format din 3 protoni şi 4 neutroni $^{7}_{3}$Li. Cu cît masa atomică a elementului este mai mare, cu atît numărul neutronilor creşte, depăşind cu mult pe al protonilor. Astfel, iodul are 53 de protoni şi 73 de neutroni. Deci, masa nucleului este egală cu suma maselor protonilor şi neutronilor. Atît protonul cît şi neutronul au practic masa egală cu 1. Un nucleu este caracterizat prin numărul atomic Z, egal cu numărul protonilor, şi prin numărul de masă A, egal cu suma protonilor Z şi neutronilor N, adică cu numărul total de nucleoni. Deci A = Z+N,

Tabela 10

Element	Număr de masă A =	Numărul protonilor Z +	Numărul neutronilor N
H	1	1	0
He	4	2	2
Cu	64	29	35
J	126	53	73
U	238	92	146

iar N = A-Z (tabela 10). Izotopii avînd acelaşi Z, dar număr de masă diferit, conţin în nucleul lor acelaşi număr de protoni, însă un număr diferit de neutroni. Astfel, izotopii oxigenului conţin în nucleu 8 protoni şi 8 respectiv 9 sau 10 neutroni.

Apariţia în cursul transmutaţiilor nucleare a pozitronilor şi a electronilor, precum şi a altor particule dovedeşte că în nucleu au loc transformări de particule. Astfel, emisia unui electron arată că un neutron din nucleu s-a transformat într-un proton:

$$ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e $$

Emisia unui pozitron arată că 1 proton s-a transformat într-un neutron:

$$ {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e $$

Energia de legătură a nucleelor atomice. Între particulele componente ale nucleului atomic se exercită forţe de respingere electrostatice între protoni şi forţe de atracţie între toate particulele componente, superioare celor dintîi şi denumite forţe nucleare. Energia necesară pentru a învinge forţele nucleare, adică pentru a desface nucleul în particulele componente, se numeşte energia de legătură a nucleului.

Energia de legătură se poate măsura şi prin energia dezvoltată la formarea nucleului din protoni şi neutroni. Energia de legătură caracterizează stabilitatea nucleului, şi anume cu cît energia dezvoltată este mai mare, cu atît nucleul format este mai stabil. În comparaţie cu energia de legătură a atomilor din molecule, energia de legătură a particulelor din nucleu este extraordinar de mare. Astfel, energia dezvoltată la formarea unui mol de HCl este de 22 kcal şi aceea a formării atomului de heliu: $2\,{}^{1}_{1}H + 2\,{}^{0}_{1}n = {}^{2}_{4}He +$ $+ 6.58.10^{8}$ kcal/atom-g.

Defectul de masă. Experimental s-a constatat că masa nucleelor, determinată cu ajutorul spectrometrelor de masă, este totdeauna mai mică decît cea calculată teoretic, prin însumarea maselor componente. Astfel, nucleul de heliu, care este format din 2 protoni şi 2 neutroni, ar trebui să aibă masa atomică: (2 x 1,0076) + (2 x 1,0089) = 4,0330. Experimental, ea este egală cu 4,0028, adică cu 0,0302 unităţi de

masă mai mică. Diferența între valorile maselor nucleare teoretice și cele experimentale se numește defect de masă și corespunde energiei de legătură nucleară, adică energiei care se degajă la împreunarea a Z protoni cu A-Z = N neutroni, sau energiei necesare desfacerii nucleului în Z protoni și A-Z = = N neutroni. Ea caracterizează stabilitatea nucleelor, crește cu numărul nucleonilor, este de ordinul zecilor de kilocalorii și se exprimă în unități de masă (UM) sau de energie (MeV).

3. RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

În urma experiențelor făcute de Rutherford în 1919 s-a constatat că dezintegrarea atomilor se poate face și pe cale artificială. Astfel, bombardînd azotul cu particule α, rezultă:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}\alpha = ^{1}_{1}p + ^{17}_{8}O$$

În 1934, soții Joliot-Curie, studiind acțiunea particulelor α asupra Al, Mg și B, au descoperit că în cazul Al se emit neutroni și se formează un izotop al fosforului:

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}\alpha = ^{30}_{15}P^{*} + ^{1}_{0}n$$

care, fiind instabil, se dezintegrează de la sine, emițînd pozitroni și formînd izotopul de Si stabil:

$$^{30}_{15}P^{*} \longrightarrow ^{30}_{14}Si + ^{0}_{+1}e$$

deci izotopul $^{30}_{15}P^{*}$ are proprietăți radioactive.

În cazul bombardării Mg cu particule α, se emit protoni și rezultă un izotop radioactiv al aluminiului:

$$^{25}_{12}Mg + ^{4}_{2}\alpha = ^{28}_{13}Al^{*} + ^{1}_{1}p$$

care se transformă imediat, prin emisie de electroni, într-un izotop de siliciu:

$$^{28}_{13}Al^{*} \longrightarrow ^{28}_{14}Si + ^{0}_{-1}e$$

izotopul $^{28}_{14}Si$ e stabil ca şi izotopul $^{30}_{14}Si$.

Prin bombardarea B cu particule α se emite un neutron şi rezultă un izotop radioactiv al azotului:

$$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{13}_{7}N^{*} + ^{1}_{0}n$$

care se dezintegrează prin emisia unui pozitron, trecînd în C

$$^{13}_{7}N^{*} \longrightarrow ^{13}_{6}C + ^{0}_{+1}e$$

Soţii Joliot-Curie au numit elementele cu proprietăţi radioactive, obţinute pe cale artificială, radioelemente, spre a le deosebi de elementele cu radioactivitate naturală, adică elemente radioactive.

În afară de particulele α, pentru transformări nucleare se pot folosi neutroni, protoni, deuteroni etc. Dacă se imprimă acestor particule viteze potrivit de mari, ele pot intra în nuclee cu toată forţa de respingere a protonilor.

În 1934, E.Fermi, bombardînd cu neutroni diferite elemente, a obţinut numeroşi izotopi radioactivi. Astfel, bombardînd Al se emit particule α şi rezultă un izotop de sodiu radioactiv:

$$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{24}_{11}Na^{*} + ^{4}_{2}\alpha$$

care la rîndul său se dezintegrează prin emisie de electroni, trecînd într-un izotop al magneziului:

$$^{24}_{11}Na^{*} \longrightarrow {}^{24}_{12}Mg + {}^{0}_{-1}e$$

Prin bombardarea P cu neutroni se produce o emisie de protoni şi rezultă radiosiliciu:

$$^{31}_{15}P + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{31}_{14}Si^{*} + {}^{1}_{1}p$$

Deci transformarea unor radioizotopi în atomi stabili poate avea loc fie prin emisie de electroni (dezintegrare β^{-}), fie prin emisie de pozitroni (dezintegrare β^{+}). Prin dezintegrarea β^{-} se stabilizează nuclee la care proporţia de neutroni faţă de protoni este mare (unul din neutronii din nucleu trece într-un proton şi se emite un electron). Prin dezintegrarea β^{+} se stabilizează nucleele la care proporţia de protoni faţă de neutroni este mare (unul din protonii din nucleu trece într-un neutron şi se emite un pozitron).

Formarea radioelementelor este posibilă şi fără emisie de particule, astfel:

$$^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60}_{27}Co^{*}$$

Uneori, stabilizarea nucleului se face şi prin captarea unui electron propriu al atomului. Astfel, la unele elemente radioactive care au în nucleu un exces mare de protoni faţă de neutroni, nucleul poate capta un electron din stratul K (cel mai apropiat de nucleu). Electronul captat formează cu un proton din nucleu un neutron. De exemplu:

$$^{48}_{23}V^{*} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{48}_{22}Ti$$

Locul rămas liber în stratul K se completează imediat cu un electron din straturile superioare ale învelişului electronic. Fenomenul este numit captura K.

Pentru a imprima particulelor elementare (folosite drept proiectile) viteza necesară de pătrundere se folosesc diferite aparate speciale, numite acceleratori de particule.

Ciclotronul este aparatul în care aplicîndu-se particulelor α, protonilor, deuteronilor şi mai rar neutronilor, diferenţe de potenţial de milioane de volţi, aceştia capătă acceleraţii succesive. Prin perfecţionarea ciclotronului s-a ajuns la construcţia betatronului, care este prevăzut cu cîmp magnetic variabil, pentru accelerarea electronilor pe o traiectorie circulară. Pentru a imprima electronilor o viteză mai mare şi constantă s-a constituit sincrotronul de electroni, care este o combinaţie a principiilor de funcţionare a ciclotronului şi betatronului. Electronii circulă pe o traiectorie circulară constantă, într-un cîmp magnetic crescător.

Prin dezvoltarea sincrotronului de electroni s-a ajuns la aparate mai mari, ca: sincrofazotronul, cosmotronul sau bevatronul, în care se pot imprima particulelor grele viteze întîlnite doar la radiaţiile cosmice.

Numărul de transformări radioactive este extraordinar de mare, el depinzînd de natura atomului bombardat şi de alegerea proiectilului. Prin acest procedeu s-au obţinut în ultimii ani cîteva sute de izotopi, atît ai unor elemente cunoscute cît şi ai unor elemente care nu sînt în natură. Astfel, bombardînd Mo cu deuteroni s-a obţinut Tc, iar prin bombardarea Bi cu particule α s-a obţinut At. De asemenea s-au mai preparat şi alţi izotopi ai acestor elemente şi ai elementelor Pr, Fr, toţi instabili. Prin asemenea bombardări s-au obţinut elemente cu sarcini nucleare mult mai mari decît a U. Astfel, bombardînd U cu neutroni s-a obţinut un izotop de U mai greu instabil, care prin emisia unui electron trece în Np (93):

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np^{*} + ^{0}_{-1}e$$

Neptuniul este şi el radioactiv şi prin emisia unui electron trece în Pu (94):

$$^{239}_{93}Np^{*} \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}e$$

De asemenea, prin bombardări cu particule α sau neutroni s-au putut obţine prin reacţii nucleare elementele transuranice pînă la 103.

Aplicaţiile izotopilor radioactivi. Descoperirea radioactivităţii artificiale a dat posibilitatea lărgirii domeniului de cercetare prin folosirea izotopilor radioactivi ca atomi marcaţi sau trasori, în diferite procese tehnice şi biologice. Folosirea radioizotopilor se bazează pe faptul că din punct de vedere chimic ei sînt identici cu formele stabile ale elementelor, dar sînt radioactive, şi radioactivitatea lor poate fi detectată. De aceea, o cantitate foarte mică de radioizotopi poate fi urmărită tot timpul în cursul unui proces chimic sau biologic. Ca trasori se folosesc izotopii ^{14}C, ^{32}P, ^{45}Ca, ^{59}Fe, ^{131}J, ^{60}Co, care au $T_{1/2}$ destul de lung, pentru ca prezenţa lor să poată fi urmărită în tot timpul desfăşurării procesului. Identificarea radioizotopilor se face cu contorul Geiger-Müller sau cu camera cu ceaţă a lui Wilson.

Radioizotopii se folosesc în industria petrolieră, pentru a localiza zonele de extracţie a ţiţeiului. În metalurgie, cu ajutorul radioizotopilor se poate urmări difuziunea atomilor de carbon în masa de oţel sau fontă sau absorbţia gazelor în metale. De asemenea, cu ajutorul trasorilor se poate urmări stadiul oxidării, al difuziunii metalelor în aliaje, adică omogenitatea aliajelor. În agricultură, radioizotopii se folosesc ca trasori pentru a se urmări procesul de asimilare a fosfaţilor, a fotosintezei. De asemenea, în biologie şi medicină se folosesc radioizotopi ai C, Ca, Sr, P, Co pentru lămurirea unor procese vitale.

Capitolul 8

STRUCTURA MOLECULELOR ŞI LEGĂTURILE CHIMICE

Deşi numărul speciilor de atomi care există în natură este numai de 90, atomii reacţionează între ei în moduri deosebit de variate şi formează toate substanţele, ale căror proprietăţi depind de modul în care sînt legaţi între ei atomii în molecule, adică de legăturile chimice dintre atomi. Natura legăturilor chimice este strîns legată de electronii de valenţă ai atomilor, de care depind proprietăţile substanţelor.

Teoria electronică a legăturilor chimice. Conform acestei teorii, transformările chimice ale atomilor se explică prin modificarea straturilor electronice exterioare. Posibilitatea atomilor diferitelor elemente de a se combina se datoreşte tendinţei lor de a obţine o configuraţie electronică exterioară mai stabilă, identică cu aceea a unui gaz rar sau cît mai apropiată de aceasta. Gazele rare au 8 electroni în stratul exterior, iar straturile interne sînt ocupate complet cu electroni. Heliul singur are numai 2 electroni. Pentru un număr de elemente, octetul este configuraţia electronică cea mai stabilă; de aceea, multe elemente tind să-şi formeze un octet în combinaţiile lor. Numai atomul de hidrogen formează în combinaţiile sale un dublet de electroni, ca şi heliul.

Atomii elementelor care au pe ultimul strat electronic un număr incomplet de electroni, deci configuraţie electronică nestabilă, manifestă tendinţa de a-şi completa stratul exterior prin cedare sau captare de electroni. Din această cauză, atomii elementelor nu pot exista în stare liberă, ci se combină între ei sau cu atomii altor elemente, pentru a-şi forma stratul electronic complet, ajungînd la configuraţia electronică stabilă, de gaz rar. Configuraţia de gaz rar se poate realiza pe două căi: prin formarea unei electrovalenţe sau a unei covalenţe.

1. LEGĂTURA IONICĂ

Deoarece unii atomi cedează uşor electronii lor, iar alţii acceptă electroni suplimentari, în învelişul lor electronic are loc în asemenea caz un transfer de electroni. Astfel, cînd 1 atom de sodiu cu 11 electroni (2; 8; 1) se combină cu unul de clor, cu 17 electroni (2; 8; 7), se produce un transfer al unui electron de la atomul de sodiu la cel de clor, în urma căruia se formează ionul de sodiu (2; 8), cu configuraţia electronică identică gazului rar precedent în sistem (Ne), şi ionul de clor (2; 8; 8), cu configuraţia gazului rar care urmează după el (Ar). Între aceşti ioni formaţi se manifestă o forţă de natură electrostatică, dînd naştere la o legătură ionică (electrovalentă), iar combinaţia rezultată în urma acestei atracţii se numeşte combinaţie ionică.

Pentru a se scrie o astfel de reacţie se folosesc aşa-zisele formule electronice, în care se notează prin puncte electronii de valenţă care iau parte la reacţii, iar simbolurile reprezintă nucleele împreună cu electronii straturilor interioare şi care nu suferă nici o schimbare în reacţiile chimice. De exemplu:

$$Na^{\cdot} + {\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = Na^{+} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{-}$$

Unii atomi pot pierde sau accepta 2 electroni în reacţiile lor, formînd ioni bivalenţi; astfel, cînd se combină atomul de magneziu cu cel de oxigen, atomul de magneziu cedează atomului de oxigen cei 2 electroni de valenţă ai săi:

$$Mg : + \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow Mg^{2+} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{2-}$$

Atomul de Mg cu 12 electroni (2; 8; 2) devine ion cu 2 sarcini pozitive, avînd 10 electroni (2; 8), iar atomul de oxigen cu 8 electroni (2; 6) devine ion bivalent negativ, avînd 10 electroni (2; 8); ambii ioni au configuraţia neonului (2; 8). La fel, atomul de calciu cedează cei 2 electroni de valenţă cînd se combină cu atomul de sulf. Atomul de cal-

ciu devine ion cu 2 sarcini pozitive, iar atomul de sulf devine bivalent negativ:

$$Ca : + \ddot{\underset{\circ\circ}{S}}: = Ca^{2+} + :\ddot{\underset{\circ\circ}{S}}:^{2-}$$

Acestea, fiind particule încărcate cu sarcini de semn contrar, se atrag, formînd sulfura de calciu.

Combinaţiile formate din ioni pozitivi şi negativi se numesc combinaţii ionice. În cazul compuşilor ionici, noţiunea de moleculă se poate folosi numai în mod cu totul convenţional, deoarece în cristalele şi în topiturile combinaţiilor ionice nu există molecule, ci ioni. Formulele combinaţiilor ionice, ca, de exemplu: clorura de sodiu, fluorura de calciu, carbonatul de sodiu etc., trebuie scrise astfel: Na^+Cl^-; $Ca^{2+}2F^-$; $2Na^+CO_3^{2-}$ etc.

În funcţie de poziţia elementelor în sistemul periodic, la formarea legăturii ionice se pot face o serie de aprecieri. Astfel, elementele care urmează după gazele rare ajung la configuraţia de octet prin cedarea de electroni, din care cauză sînt electropozitive. De exemplu: Li, Na; K, Rb, Cs sau Be, Mg, Ca, Sr, Ba cedează 1 respectiv 2 electroni şi devin ioni pozitivi: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ sau Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} etc.

Elementele situate în sistemul periodic înaintea gazelor rare sînt electronegative, întrucît realizează configuraţia de octet prin acceptare de electroni. Astfel, F, Cl, Br, J sau O, S, Se, Te acceptă 1 respectiv 2 electroni şi devin ioni negativi: F^-, Cl^-, Br^-, J^-, O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}.

Legătura ionică se formează numai între atomii elementelor care diferă mult ca electronegativitate.

Din studiul legăturii ionice se constată că ionii sînt mai stabili decît atomii corespunzători liberi, deşi ei conţin, în cazul ionilor electropozitivi mono- şi bivalenţi, 1 respectiv 2 electroni în minus şi 1 sau 2 electroni în plus la ionii electronegativi mono- şi bivalenţi, decît corespunde sarcinii nucleare pozitive. Stabilitatea se datoreşte unui efect electromagnetic produs de împerecherea spinilor celor 2 electroni de pe acelaşi orbital.

Electrovalenţa fiind de natură electrostatică nu este o legătură rigidă, ionii uniţi prin această legătură nu au o poziţie fixă unii faţă de alţii. Ea se întîlneşte la compuşii anorganici, dintre care reprezentanţii tipici sînt sărurile. În stare solidă, combinaţiile electrovalente formează reţele cristaline ionice; sînt, în general, solubile în apă, au puncte de topire şi de fierbere ridicate. În soluţie sau în topitură sînt electroconductibile.

2. LEGĂTURA COVALENTĂ

Întrucît, la majoritatea substanţelor, atomii din moleculele lor nu se menţin împreună prin forţe electrostatice, electrovalenţa nu a putut explica formarea moleculelor din atomi identici sau apropiaţi din punct de vedere chimic, ca moleculele gazelor şi compuşilor nemetalelor între ei sau a substanţelor organice. Formarea acestora se explică prin legătură covalentă.

Spre deosebire de electrovalenţă, care se produce prin transfer de electroni între doi atomi cu caracter chimic, cît mai deosebit, covalenţa se formează prin punerea în comun de către doi atomi identici sau foarte apropiaţi din punct de vedere chimic al unuia sau mai multor electroni, de fiecare atom, formînd o pereche sau perechi de electroni, care aparţin acum deopotrivă ambilor atomi care se unesc. Ca urmare, fiecare dintre atomi îşi completează octetul sau dubletul, dobîndind configuraţia stabilă a gazului rar cel mai apropiat.

Astfel, la formarea moleculei de hidrogen, fiecare atom participă cu unicul său electron la formarea unei perechi de electroni comuni; în acest mod, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen are aceeaşi configuraţie electronică ca şi heliul:

$$H^{\bullet} + {}^{\bullet}H \longrightarrow H : H$$

În cazul atomilor care au 7 electroni pe ultimul strat (halogenii), unirea lor în scopul formării moleculelor respective se face prin punerea în comun a cîte unui electron de fiecare atom, realizîndu-se astfel o pereche de electroni comuni, şi fiecare din atomi are un octet electronic:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}} : \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Atomii elementelor care au şase respectiv cinci electroni de valenţă se unesc între ei pentru a forma moleculele respective prin punerea în comun a doi, respectiv trei electroni de fiecare atom, realizînd două, respectiv trei perechi de electroni, două, respectiv trei dublete, adică o legătură dublă sau triplă. De exemplu, în moleculele de azot, atomii sînt legaţi prin trei perechi de electroni, adică printr-o triplă legătură:

$$:N\vdots + \vdots N: \longrightarrow :N: : :N:$$

Atomii de azot, ca să-şi completeze octetul, pun în comun fiecare cîte trei electroni. Molecule asemănătoare mai au fosforul, arsenul şi antimoniul în stare de vapori:

$$:P::: P: \quad ; \quad :As::: As: \quad ; \quad :Sb::: Sb:$$

La temperatură joasă, aceste elemente au molecule stabile, care se reprezintă sub forma $:P_4$; As_4 ; Sb_4. În aceste cazuri, molecula are structură tetraedrică, fiecare atom formînd o legătură covalentă cu alţi trei atomi (fig.24).

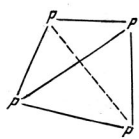
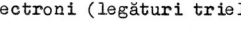


Fig.24

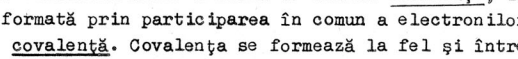
Un caz particular îl constituie molecula oxigenului. Ar fi de aşteptat ca molecula oxigenului, în starea fundamentală, să conţină cei doi atomi de oxigen dublu legaţi $\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}} = \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}$ şi să fie diamagnetică (la fel ca H_2, Cl_2, N_2 etc.). În realitate, oxigenul molecular este paramagnetic, aşa că formularea de mai sus nu corespunde. L. Pauling admite că atomii de oxigen sînt uniţi în moleculă prin trei legături,

şi anume o covalenţă simplă şi două legături formate din cîte trei electroni (legături trielectronice), care se reprezintă astfel:

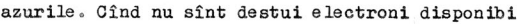


:O ⋮ ⋮ ⋮ O: (linia reprezintă covalenţa).

Substanţele rezultate în urma punerii în comun a unor perechi de electroni între 2 atomi se numesc covalenţe, iar legătura formată prin participarea în comun a electronilor se numeşte covalenţă. Covalenţa se formează la fel şi între diferiţi atomi, ca, de exemplu:



Deci pentru a-şi completa octetul, clorul se combină cu un atom de hidrogen, oxigenul cu doi, azotul cu trei şi carbonul cu patru, atomul de hidrogen contribuind cu cîte un electron în toate cazurile. Cînd nu sînt destui electroni disponibili pentru a forma legături de 2 electroni, se pot forma legături de 4 electroni (duble legături), respectiv legături de 6 electroni (triple legături):



Bazele fizice ale legăturii covalente sînt explicate de mecanica cuantică. După cum s-a arătat, în mecanica cuantică, electronii care se deplasează în jurul nucleului sînt caracterizaţi de funcţii de undă, orbitali. Densitatea norului electronic este mai mare acolo unde probabilitatea prezenţei electronului în spaţiu este mai mare.

Atomul de hidrogen în stare fundamentală are orbitalul 1s ocupat de un singur electron. Dacă doi atomi de hidrogen se apropie între ei, la un moment dat electronul unui atom poate fi atras şi de nucleul celuilalt atom de hidrogen. Ca urmare, norii electronici se întrepătrund şi rezultă un orbital molecular, se produce o redistribuţie a densităţii electronice, aceasta fiind acum maximă în regiunea dintre cele 2 nuclee.

În figura 25 este reprezentat schematic orbitalul moleculei de hidrogen, obţinut prin contopirea a 2 orbitali ls ai atomilor de hidrogen. Se obţine aşa-zisa legătură σ.

Orbitalul molecular, spre deosebire de cei 2 orbitali atomici, cuprinde două nuclee şi este ocupat de 2 electroni cu spin opus.

Pentru ca să se formeze covalenţă, fiecare din atomi trebuie să aibă un orbital ocupat de un singur electron necuplat; aceşti doi electroni trebuie să fie cu spin opuşi. De aici rezultă că un atom poate avea atîtea valenţe cîte perechi de electroni încap în stratul electronic exterior; valenţa maximă coincide cu numărul orbitalilor s, p, d, ...

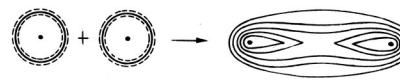


Fig.25

Orbitalii s şi p, avînd energie minimă, participă în primul rînd la formarea legăturii; sînt însă cazuri în care şi orbitalul d ia parte la formarea legăturii.

Pînă acum s-au considerat drept electroni de valenţă propriu-ziş electronii necuplaţi din stratul electronic exterior. Astfel, atomul de clor are 7 electroni în stratul electronic exterior, 6 electroni cuplaţi şi 1 electron necuplat. Dacă se notează convenţional fiecare din orbitali printr-un dreptunghi, iar electronii prin săgeţi cu vîrful în sus cînd sînt necuplaţi şi prin 2 săgeţi îndreptate în sens opus, cînd sînt cuplaţi, repartiţia pe orbitali a electronilor exteriori, de exemplu, în atomul de clor, va fi: 2 electroni 3s cuplaţi ($3s^2$) şi cinci electroni 3p, din care unul necuplat ($3p^5$):

Datorită prezenţei acestui electron necuplat, atomul de clor poate forma cu unul de hidrogen o covalenţă; el este deci monocovalent.

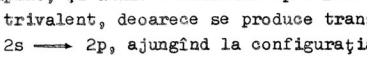
Sînt cazuri cînd un atom intră în reacţie într-o stare activată (excitată). Astfel, dacă în reacţie se degajă o cantitate de căldură suficient de mare, atunci un dublet poate fi **decuplat, iar electronii pot sări de pe nivelul fundamental, pe un nivel superior,** ceea ce duce **la mărirea numărului de electroni necuplaţi şi deci la mărirea numărului de covalenţe pe care le poate manifesta atomul.**

Atomul de Be cu configuraţia $1s^2\ 2s^2$, neavînd electroni necuplaţi în starea fundamentală, nu admite valenţe, este zerovalent, ca şi atomul de heliu. Deoarece diferenţa energetică între stările 2s şi 2p ale Be este relativ mică, **prin activare,** unul dintre electronii **2s** poate să treacă în starea 2p; în acest caz, configuraţia atomului de Be devine: $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$ sau:

Be = straturi interioare +

cu 2 electroni necuplaţi, care conferă atomului valenţa 2.

Atomul de bor cu configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ are un singur electron necuplat, şi anume electronul $2p^1$. Prin activare, el poate deveni trivalent, deoarece se produce tranziţia unielectronică 2s ⟶ 2p, ajungînd la configuraţia $1s^2\ 2s^1\ 2p^2$ sau reprezentînd numai electronii din ultimul strat:

B = 

Atomul de carbon cu configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, avînd în stare normală numai 2 electroni necuplaţi, va forma 2 covalenţe, funcţionînd ca bivalent. Cu un mic exces de energie se produce tranziţia unielectronică 2s ⟶ 2p, care măreşte numărul electronilor necuplaţi, şi deci a valenţelor cu două unităţi, obţinîndu-se configuraţia $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$ sau:

De aceea, atomul de carbon este tetravalent şi numai foarte rar bivalent.

La formarea legăturilor covalente se produce o redistribuire a electronilor, în urma tranziţiilor unielectronice, astfel încît fiecare electron ocupă cîte un orbital, care devin echivalenţi între ei şi constituie aşa-numiţii <u>orbitali hibridizaţi</u>. În cazul atomilor de Be, B şi C, hibridizarea care a avut loc este, în ordinea atomilor, de tipul: sp, sp^2, sp^3, deoarece a avut loc între un orbital s cu unul, respectiv doi sau trei orbitali p. Orbitalii hibridizaţi sînt identici atît ca formă cît şi ca energie.

În cazul hibridizării de tip sp^3, cei 4 orbitali sînt orientaţi în direcţia colţurilor unui tetraedru regulat, în centrul căruia se află nucleul. Orbitalii sp^3 se întîlnesc, în afară de metan, şi în alte molecule sau ioni cu un atom central tetracovalent, ca: CCl_4; SiF_4; GeF_4; NH_4^+; BF_4^- etc.

În cazul hibridizării de tip sp^2, cei 3 orbitali hibrizi, identici între ei, sînt situaţi în acelaşi plan şi formează un unghi de 120°. O astfel de hibridizare se întîlneşte la BF_3, $B(OH)_3$, compuşii respectivi avînd structură triunghiulară.

Hibridizarea de tip sp se întîlneşte la $BeCl_2$, HgX_2 etc., moleculele avînd structură liniară (fig.26).

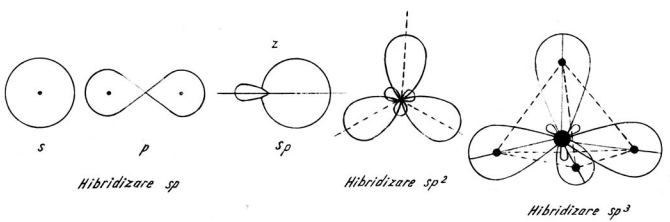
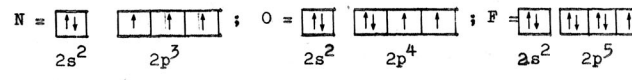
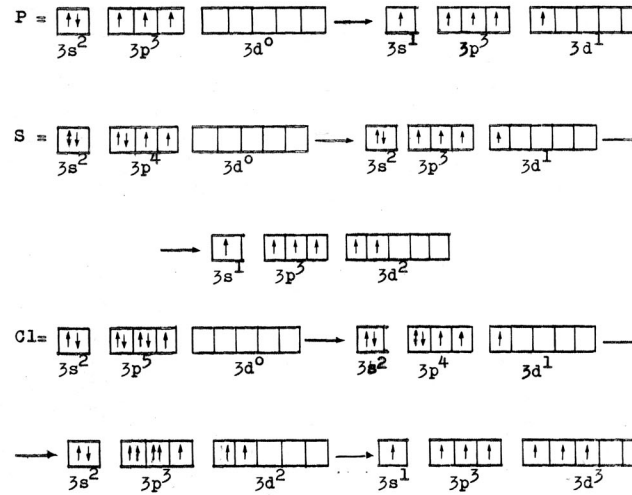


Fig.26

Trecînd la atomii de azot, oxigen, fluor, se observă că ei pot forma **trei** respectiv două sau numai o covalenţă, deoarece au 3, respectiv 2 sau 1 electron necuplat:



Atomii de fosfor, sulf, clor se găsesc în aceleaşi grupe cu azotul respectiv, oxigenul şi fluorul, dar în perioada 3; aceste elemente au acelaşi număr de electroni de valenţă ca şi azotul, oxigenul sau fluorul, însă electronii lor de valenţă se găsesc pe stratul cu n = 3, substraturile s şi p. În stare normală, atomul de fosfor nu poate forma decît 3 covalenţe, atomul de sulf poate forma două, iar cel de clor poate forma una singură, ca şi atomii de azot, oxigen şi fluor, aşa cum rezultă din schemele:



În stratul cu n = 3, unde aceste elemente au electronii lor de valenţă aşezaţi pe un orbital p, mai sînt posibili 5 orbitali d.

La atomii acestor elemente, atunci cînd sînt activaţi, electronii cuplaţi se pot decupla prin tranziţii de tip s ⟶ d şi p ⟶ d, ocupînd din orbitalii d liberi din cadrul aceluiaşi strat; se măreşte astfel numărul electronilor necuplaţi, şi deci şi numărul legăturilor covalente pe care atomul le poate contracta. Astfel, atomul de fosfor poate trece cu 5 electroni necuplaţi (hibridizare sp^3d), cel de sulf cu 4 sau 6 electroni necuplaţi (hibridizare sp^3d^2), iar cel de clor cu 3,5 sau 7 electroni necuplaţi (hibridizare sp^3d^3).

Aşa se explică faptul că azotul nu formează decît compuşi de tipul NX_3 cu halogenii (3 electroni necuplaţi, deci 3 covalenţe), în timp ce fosforul formează şi compuşi de tipul PX_5 (5 electroni necuplaţi, deci 5 covalenţe). În acelaşi mod se explică şi formarea compuşilor tetra şi hexavalenţi ai sulfului sau formarea compuşilor tri-, penta- şi heptavalenţi ai clorului, faţă de bivalenţa, respectiv monovalenţa constantă a oxigenului şi fluorului.

La elementele din perioada 2, începînd cu azotul, deoarece nu există orbitali liberi în cadrul aceluiaşi strat electronic, activarea electronilor 2p, însoţită de schimbarea configuraţiei pentru a-i trece în starea 3s, care urmează imediat după stările 2p, nu este posibilă din punct de vedere energetic, deoarece tranziţiile legate de variaţia numărului cuantic principal necesită un consum prea mare de energie pentru formarea legăturii. În schimb, tranziţiile 3s ⟶ 3p şi 3p ⟶ 3d, întîlnite la elementele din perioada 3, sînt posibile, întrucît necesită un mic consum de energie pentru activarea atomilor.

Energia consumată pentru activarea atomilor este compensată de energia care se degajă la formarea noilor legături covalente.

Numărul covalenţelor unui atom depinde însă nu numai de numărul electronilor, necuplaţi, dar şi de consideraţii spaţiale. Astfel, sulful formează cu clorul SCl_4, iar cu fluorul, SF_6; fluorul avînd un volum atomic mai mic decît clorul,

în jurul atomului de sulf se grupează 6 atomi de fluor şi numai 4 de clor.

Moleculele covalente se pot nota în mod simplificat, înlocuind perechea de electroni care formează legătura printr-o linioară, fără să se ţină seama de numărul electronilor neparticipanţi la legătură; de exemplu:

$$Cl-Cl \; ; \; N\equiv N \; ; \; H-F \; ; \; O=C=O \; ; \; O=N-O-N=O$$

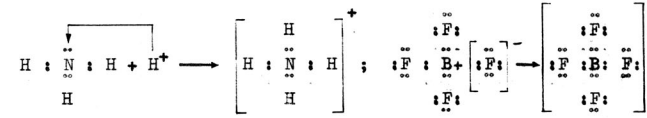
Atomii uniţi prin covalenţe au poziţia fixă unii faţă de alţii, orice depărtare de la această poziţie fiind urmată de distrugerea moleculei. Distanţa dintre atomii legaţi prin covalenţă într-o moleculă oarecare nu variază cu starea de agregare şi depinde numai de natura atomilor.

Legătura covalentă, spre deosebire de electrovalenţă, este rigidă, de aceea moleculele ai căror atomi sînt legaţi prin covalenţe sînt foarte stabile, astfel încît pentru desfacerea lor în atomi este necesară o cantitate mare de energie. Cum legătura covalentă nu se face prin transfer de electroni, înseamnă că moleculele rezultate nu conţin ioni. Substanţele covalente sînt fluide, şi în cazul cînd sînt solide au puncte de topire scăzute; adesea sînt insolubile în apă, iar cînd sînt solubile, soluţiile lor apoase nu conduc curentul electric, deoarece nu conţin ioni. În general sînt solubile în solvenţi organici.

3. LEGĂTURA COORDINATIVĂ

Un tip special de legătură covalentă este legătura coordinativă, care se deosebeşte de covalenţă prin aceea că perechea de electroni care formează legătura provine de la un singur atom, şi nu cîte unul de la fiecare din atomii care se unesc. Atomul sau ionul care cedează perechea de electroni pentru formarea legăturii se numeşte donor, iar cel care primeşte perechea de electroni se numeşte acceptor. Donorul de

electroni trebuie să aibă perechi de electroni neparticipanţi, iar acceptorul trebuie să aibă înveliş electronic exterior cu octet incomplet (orbitali liberi). Aşa se explică formarea ionului amoniu, a ionului de hidroniu, a anionului $[BF_4]^-$, a anionilor acizilor oxigenaţi, a combinaţiilor complexe, a cristalohidraţilor etc.:

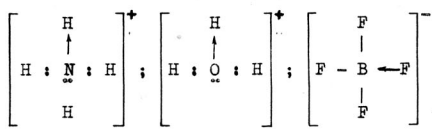


În cazul formării ionului amoniu, protonul se fixează la perechea de electroni neparticipanţi ai azotului şi sarcina pozitivă a protonului devine sarcina întregului ion amoniu. Prin acţiunea BF_3 asupra anionului de fluor se formează o a patra legătură covalentă B-F în anionul $[BF_4]^-$; anionul F^- este donorul de electroni, iar atomul de B din BF_3 (cu înveliş electronic incomplet de 6 electroni) este acceptorul.

Cele patru legături N-H şi B-F din ionul amoniu sau fluoboric sînt echivalente între ele, de aceea legătura coordinativă nu se deosebeşte de aceea covalentă.

Donorii de electroni sînt atomii elementelor cu caracter puternic electronegativ: halogenii, oxigenul, azotul, sulful, iar acceptorii atomii de B, Be, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, H^+, ionii metalelor de trecere etc.

Pentru a distinge legătura coordinativă de covalentă se mai obişnuieşte a se reprezenta, în loc de o liniuţă de valenţă, o săgeată îndreptată de la donor către acceptor:

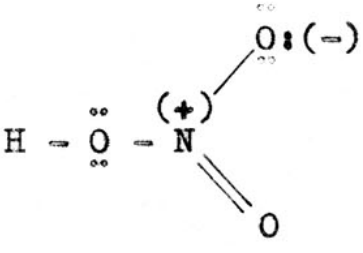


Deşi legătura coordinativă nu se deosebeşte fizic de legătura covalentă obişnuită, totuşi legătura coordinativă produce o nesimetrie în distribuţia sarcinilor pozitive şi nega-

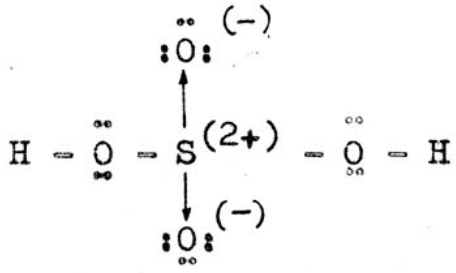
tive, ceeace are drept urmare crearea unei polarităţi electrice în moleculă.

Deoarece donorul posedă exclusiv cei doi electroni, dintre care unul este cedat acceptorului, el rămîne cu sarcină pozitivă, iar acceptorul primind acest electron capătă sarcină negativă. Pentru a ilustra acest fapt, se indică sarcina pozitivă a donorului prin semnul (+) şi sarcina negativă a acceptorului prin semnul (-).

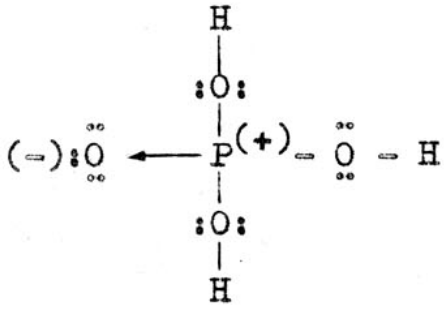
În următoarele scheme se reprezintă structura electronică a moleculelor unor compuşi cu legături coordinative:



acid azotic



acid sulfuric



acid fosforic

În stadiul actual al teoriei electronice, formularea cu octet a acestor compuşi permite, mai bine ca pînă acuma, explicarea unor proprietăţi fizice şi chimice a acestora. Legătura coordinativă este caracteristică combinaţiilor complexe sau coordinative.

Combinaţii complexe

Alfred Werner (1893) a pus bazele teoriei combinaţiilor complexe, care a primit denumirea de teoria coordinaţiei. Conform acestei teorii, molecula oricărei combinaţii complexe este formată din două părţi: ionul complex sau sfera interioară şi sfera exterioară.

Ionul complex este alcătuit dintr-un atom sau dintr-un ion central, de obicei, încărcat pozitiv, care se mai numeşte generator de complex şi care pune la dispoziţie orbitalii liberi (Cu^+, Cu^{2+}, Ag^+, Fe^{2+} etc.), în jurul căruia şi în imediata apropiere a lui se grupează un anumit număr de ioni negativi (F^-, HO^-, CN^- etc.) sau molecule neutre (H_2O, NH_3 etc.), care sînt donori de electroni şi care poartă numele de adenzi sau liganzi. Numărul maxim de adenzi care se pot grupa în jurul ionului central pentru a da naştere ionului complex se numeşte număr (cifră, indice) de coordinaţie. Cifra de coordinaţie este caracteristică fiecărui ion central, neavînd nici o legătură cu valenţa ionului.

Numerele de coordinaţie pentru elementele mai des întîlnite sub formă de ioni centrali sînt: 2 pentru Cu^+, Ag^+, Au^+; 4 pentru Cu^{2+}, Au^{3+}, Pt^{2+}; 6 pentru Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pt^{4+}, Si^{4+}, Sb^{5+}.

Ionii şi moleculele neutre cele mai frecvent întîlnite ca adenzi în ionii complecşi sînt:

- ionii monovalenţi: X^- (F^-, Cl^-, Br^-, J^-) (halogeno), NO_2^- (nitro), NO_3^- (azotato), SCN^- (tiocianato), CN^- (ciano), HO^- (hidroxo), CH_3COO^- (acetato) etc.;

- ionii bivalenţi: CO_3^{2-} (carbonato), SO_4^{2-} (sulfato), $C_2O_4^{2-}$ (oxalato) etc.;

- moleculele neutre: NH_3 (amino), H_2O (aquo), Py (piridino), care sînt molecule polare.

În formularea combinaţiilor complexe, ionii complecşi se reprezintă prin paranteze drepte, de exemplu:

$$[H_3O]^+ \; ; \; [NH_4]^+ \; ; \; [Cu(NH_3)_4]^{2+} \; ; \; [Fe(CN)_6]^{4-} \quad \text{etc.}$$

Adenzii se leagă de ionul central coordinativ sau covalent; ionul complex rezultat este ion cu proprietăţi anumite şi care în soluţie apoasă nu disociază electrolitic.

Sfera exterioară este alcătuită din ioni sau grupe de ioni; legătura lor cu ionul complex este electrovalentă.

În cazul combinaţiei complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(HO^-)_2$, ionul central este ionul de cupru (II), moleculele neutre de amoniac sînt adenzii, numărul de coordinaţie al ionului de cupru (II) este 4, iar în sfera exterioară se găsesc anionii HO^-.

De asemenea, în cazul combinaţiei complexe $K_4[Fe(CN)_6]$ ionul central este ionul de Fe (II), ionii cian sînt adenzii; numărul de coordinaţie al ionului Fe(II) este 6, iar în sfera exterioară se găsesc cationii K^+.

Tipuri de combinaţii complexe. După comportarea complecşilor în soluţii apoase, se disting: a) anioni complecşi; b) cationi complecşi; c) complecşi neelectrolitici.

Anionii complecşi conţin în sfera interioară de coordinaţie anioni şi disociază electrolitic. De exemplu:

$$K[Ag(CN)_2] \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + K^+$$

Cationii complecşi conţin în sfera interioară de coordinaţie molecule neutre sau anioni (liganzi), la care suma sarcinilor negative este mai mică decît sarcinile pozitive ale ionilor metalici centrali. Aceştia disociază ca în exemplele următoare:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2\,Cl^-$$

$$[Ag_3Br](NO_3)_2 \rightleftharpoons [Ag_3Br]^{2+} + 2\,NO_3^-$$

În combinaţiile complexe neelectrolitice, în sfera interioară de coordinaţie se găsesc atît ioni cît şi molecule neutre; aceşti complecşi nu disociază în soluţie, deoarece nu au în sfera exterioară nici un ion. Exemplu:

$$\left[Cr(H_2O)_3\right]Cl_3 \quad \text{sau} \quad \left[Pt(NH_3)_2\right]Cl_4$$

Denumirea combinaţiilor complexe se face indicînd sfera exterioară, apoi sfera interioară şi arătînd totodată de cîte ori intră fiecare adend. Astfel: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, clorură diaminoargentică; $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, azotat diaminoargentic; $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, sulfat tetraaquocupric monohidrat; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, sulfat tetraamino cupric; $K_4[Fe(CN)_6]$, hexacianoferitul de potasiu; $K_3[Fe(CN)_6]$, hexacianoferatul de potasiu; $Na_2[SiF_6]$, hexaflorosilicatul de sodiu; $K_2[PtCl_6]$, hexacloroplatinatul de potasiu; $K[Sb(OH)_6]$, hexahidroxoantimoniatul de potasiu.

În ceea ce priveşte sarcinile electrice ale ionilor complecşi, ele sînt egale cu suma algebrică a sarcinilor liganzilor componenţi, de exemplu:

$$\left[Co(NO_2)_6\right]^{3-} \quad \left[Cu(CN)_4\right]^{2-} \quad \left[Ag(NH_3)_2\right]^{+}$$

$(+3)+(-6)=-3 \quad (+2)+(-4)=-2 \quad (+1)+(0)=+1$

$$\left[Pt(NH_3)_4Cl_2\right]^{2+} \qquad \left[Pt(NH_3)_2Cl_4\right]^{0}$$

$(+4)+(-2)+(0)=+2 \qquad (+4)+(-4)+(0)=0$

$$\left[Cu(H_2O)_4\right]^{2+} \quad ; \quad \left[Pt(NH_3)_6\right]^{4+}$$

$(+2)+(0)=+2 \qquad (+4)+(0)=+4$

Stabilitatea combinaţiilor complexe. În soluţie apoasă, complecşii cu sarcini electrice disociază ca şi electroliţii în anioni sau cationi. De exemplu:

$$K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} + 4K^{+}$$

În afară de această disociere, complecşii mai suferă, într-o măsură mai mică sau mai mare, în funcţie de stabilitatea lor, o altă disociere, punînd în libertate ionii din care sînt formaţi (atom central + ligand):

$$\left[Fe(CN)_6\right]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$$

Aplicînd acestei reacţii legea echilibrelor chimice, se obţine constantă de instabilitate a complexului:

$$\frac{\left[Fe^{2+}\right]\left[CN^-\right]^6}{\left[Fe(CN)_6\right]^{4-}} = K_{inst} = 5\cdot10^{-37}$$

O combinaţie complexă are stabilitate cu atît mai mică cu cît este mai mare constanta sa de instabilitate, şi invers. Prin urmare, stabilitatea unui complex este invers proporţională cu constanta de instabilitate. Aplicînd legea echilibrelor reacţiei de formare a ionului complex din ionii respectivi:

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}$$

se obţine constanta de stabilitate:

$$\frac{\left[Fe(CN)_6\right]^{4-}}{\left[Fe^{2+}\right]\left[CN^-\right]^6} = K_{stab} = 2\cdot10^{36}$$

Complexul este cu atît mai stabil cu cît constanta sa de stabilitate are valoare mai mare. Produsul $K_{inst} \cdot K_{stab} = 1$.

În aprecierea cantitativă a stabilităţii sferei interioare a complexului se foloseşte de obicei constanta de instabilitate.

În ţara noastră, contribuţii însemnate la studiul complecşilor au fost aduse de Gh. Spacu (1883-1955) şi R. Cernătescu (1894-1958), iar în prezent de P.Spacu, C.Drăgulescu, R.Ripan, împreună cu şcolile de chimie pe care le-au creat.

4. LEGĂTURA POLARĂ

Legătura polară este definită ca o legătură cu caracter intermediar între electrovalenţă şi covalenţă. Ea se formează atunci cînd atomii care se unesc nu au caracter chimic opus pentru a forma o electrovalenţă şi nici identic sau apropiat pentru a forma o covalenţă, ci diferă destul de simţitor unul de altul.

În cazul legăturii polare, perechea de electroni care formează covalenţa este atrasă mai mult sau mai puţin de către unul din atomii care iau parte la legătură. Astfel, în cazul moleculei de HF, HCl, perechea de electroni care formează legătura este deplasată spre atomul de fluor şi clor, care capătă o oarecare sarcină fracţionară negativă, iar cel de hidrogen, dimpotrivă, o sarcină fracţionară pozitivă. Prin urmare, atomii uniţi prin legături polare posedă sarcini electrice fracţionare, care bineînţeles sînt mai mici decît sarcinile ionice întregi. În formule, sarcinile fracţionare ale legăturilor polare se reprezintă prin semnele δ^+ şi δ^- sau prin săgeţi:

$$\overset{\delta^+}{H} - \overset{\delta^-}{Cl} \quad \text{sau} \quad \overrightarrow{H-Cl}$$

Legătura polară este caracterizată prin gradul de asimetrie a aşezării perechii de electroni, fapt determinat în primul rînd de deosebirea dintre electronegativitatea elementelor.

Momentul electric al moleculelor şi tipuri de molecule

În orice moleculă există particule încărcate pozitiv (protonii), precum şi particule încărcate negativ (electronii). Totalitatea sarcinilor pozitive şi negative din moleculă dau centrul de greutate electric al sarcinilor moleculei. Aceste centre se numesc polii moleculei.

Moleculele formate din atomi identici, ca: H_2, N_2, O_2, Cl_2 etc., sau din atomi diferiţi, dar cu structură simetrică,

ca: CO_2, CS_2, CCl_4, CH_4 etc., au electronii legăturilor covalente egal distribuiţi între atomi. La acest fel de molecule centrul sarcinilor pozitive coincide cu centrul sarcinilor negative. Astfel de molecule se numesc molecule nepolare.

În cazul moleculelor formate din atomi diferiţi cu structură asimetrică, perechea de electroni care formează legătura covalentă nu mai aparţine în egală măsură ambilor atomi, ci este deplasată mai mult spre acel atom la care este mai accentuat caracterul electronegativ; în acest caz, centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu centrul sarcinilor negative. Astfel de molecule se numesc polare tocmai din cauza formării unui dipol electric, adică a unui sistem format din sarcini electrice, pozitive şi negative, egale ca mărime, dar de semn contrar şi situate la oarecare distanţă d una de alta.

Distanţa d dintre centrele de greutate electrice (polii dipolului) se numeşte lungimea dipolului şi caracterizează gradul de polaritate al moleculei, adică mărimea dipolului. Deci gradul de polaritate al moleculei se măsoară prin momentul electric sau dipolmomentul său μ, care este egal cu produsul dintre una din sarcini şi lungimea dipolului d:

$$\mu = e \cdot d.$$

Cu cît lungimea dipolului este mai mare, cu atît şi polaritatea moleculei este mai mare. Întrucît diametrul moleculei este $\sim 10^{-8}$ cm, iar sarcina electronului sau a protonului este de ordinul 10^{-10} u.e.s., momentul electric va avea o dimensiune de ordinul $10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$ u.e.s.X cm. Această mărime este o unitate Debye sau un Debye şi se notează cu D.

Momentul electric al moleculei este o mărime vectorială, adică se caracterizează nu numai prin mărime, ci şi prin direcţie. Direcţia momentului electric, care la molecule biatomice coincide cu linia dreaptă care trece prin centrele celor doi atomi, se reprezintă printr-o săgeată îndreptată de la polul pozitiv la cel negativ al dipolului:

$$\overset{+}{H} - \overset{-}{Cl}$$

Determinarea dipolmomentului substanţelor se face prin măsurarea constantei dielectrice a substanţei în stare gazoasă sau în soluţie diluată într-un solvent nepolar. Determinarea valorii dipolmomentului prezintă mare importanţă pentru cunoaşterea structurii moleculelor.

Astfel, moleculele biatomice covalente formate din atomi identici sînt nepolare şi au $\mu = 0$. Moleculele biatomice covalente formate din atomi diferiţi sînt în majoritatea cazurilor polare. Dipolmomentul acestor legături variază între 0,1 şi 1,6 D. Moleculele biatomice formate din atomi diferiţi, dar aşezaţi simetric unul faţă de altul (structură liniară), sînt nepolare şi ca urmare au dipolmomentul zero. Astfel, în moleculele de CO_2, CS_2, atomul de carbon este aşezat simetric între cei doi atomi de oxigen, respectiv sulf ($:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$, $:\ddot{S}=C=\ddot{S}:$), iar $\mu = 0$.

În cazul legăturilor ionice pure, polaritatea moleculei este maximă şi valoarea dipolmomentului este în general mai mare de 5 D. Moleculele polare au dipolmomentul cu valori intermediare între acelea ale moleculelor covalente formate din atomi şi cele ionice. De exemplu: H_2S, SO_2, NH_3, H_2O, au dipolmomentul 1,1D, 1,61D, 1,48D şi respectiv 1,86D. Datorită caracterului dipolic pronunţat al moleculelor apei ($\mu = 1,86D$), între ele există atracţie electrostatică; acest fapt conduce la unirea mai multor molecule de acelaşi fel $(H_2O)_n$, producîndu-se fenomenul asociaţiei moleculare (Figura 27). Gradul de asociaţie n este mai mare la 4^oC, ceea ce explică densitatea maximă a apei la această temperatură. În stare gazoasă, moleculele apei nu sînt asociate.

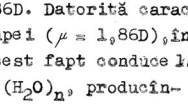


Fig.27

Moleculele polare exercită atracţii electrostatice asupra ionilor şi într-o măsură mai mică asupra altor dipoli. Aceste efecte se manifestă în cristale şi în soluţii. Moleculele solvenţilor polari se grupează în jurul ionilor, cu polul de semn contrar sarcinii ionului dirijat înspre ion. Acest fenomen se numeşte solvatare. Între ioni şi dipoli se stabilesc legături ioni-dipoli care joacă un rol important la disolvarea compuşilor ionici şi la for-

marea cristalelor lor. Printre solvenţii polari apa se distinge în mod special, datorită marii sale puteri de solvatare (hidratare). Schematic, diferitele tipuri de molecule biatomice se pot reprezenta în funcţie de natura legăturilor chimice astfel:

Moleculă: ionică nepolară polară.

În concluzie, legătura ionică există în general la compuşii anorganici cu caracter de electrolit, iar legătura covalentă se întîlneşte în special la compuşii organici şi la compuşii anorganici care nu au caracter de electrolit.

Proprietăţile fizice şi chimice ale moleculelor sînt deosebite după cum atomii sînt legaţi electrovalent sau covalent. Astfel, la combinaţiile ionice în **reţelele** lor cristaline, nodurile reţelei sînt ocupate de ioni; la combinaţiile cu legătură covalentă, **nodurile** reţelei sînt ocupate de molecule.

Substanţele cu molecule ionice au puncte de topire şi de fierbere ridicate şi se dizolvă mai uşor în apă sau compuşi polari, spre deosebire de moleculele nepolare, care au puncte de topire şi fierbere scăzute. Între acestea se situează moleculele polare cu puncte de topire şi fierbere intermediare, aşa cum este redat în tabela 11.

Tabela 11

	NaCl	Cl_2	HCl
p.t.(°C)	801	-102,4	-112
p.f.(°C)	1441	- 34	- 84

Între moleculele polare şi nepolare este o apropiere mai mare faţă de cele ionice. Cînd într-o moleculă se găsesc atît legături ionice cît şi covalente, ca în cazul sărurilor acizilor oxigenaţi, asupra proprietăţilor predomină caracterul ionic.

Capitolul 9

NOŢIUNI DE CINETICA CHIMICĂ

Studiul legilor generale după care au loc reacţiile chimice formează capitolul chimiei, cunoscut sub numele de cinetică chimică.

Pentru ca o reacţie chimică să aibă loc, trebuie ca moleculele substanţelor care participă la reacţie să se ciocnească între ele. Pentru ca moleculele a două substanţe să reacţioneze în urma unei ciocniri bimoleculare, ele trebuie să posede o cantitate de energie mult mai mare decît energia medie a restului de molecule, la temperatura considerată. Moleculele care posedă un surplus de energie şi deci pot reacţiona se numesc molecule activate. Prin urmare, pentru ca o reacţie să aibă loc, ciocnirea trebuie să se producă între moleculele active. Energia pe care trebuie să o posede moleculele unui sistem pentru a reacţiona se numeşte energie de activare.

Se pune întrebarea: de unde obţin moleculele energie ? În cursul ciocnirilor, moleculele îşi transmit, unele altora, o parte din energia lor, aşa că unele molecule ajung, prin hazardul ciocnirilor, să posede un conţinut mai mare de energie. Aceste molecule activate, ciocnindu-se, reacţionează. Unul dintre cei mai importanţi factori din procesul reacţiei chimice este tocmai viteza cu care se desfăşoară reacţia, adică viteza de reacţie. Viteza de reacţie se exprimă prin variaţia în unitatea de timp a concentraţiei substanţelor care reacţionează.

Măsurarea vitezei de reacţie se poate face numai asupra reacţiilor care nu sînt nici prea rapide, nici prea lente. Din măsurarea experimentală a vitezei de reacţie şi din compararea rezultatelor obţinute, cu acelea teoretice, se poate afla mecanismul de reacţie.

Sînt unele reacţii ca: formarea Ba SO_4, a AgCl, reacţiile de neutralizare sau reacţiile de descompunere a carbonaţilor cu acizi, la care viteza de reacţie este atît de mare, încît poate fi considerată practic instantanee, fiind imposibil de măsurat.

În alte cazuri, viteza de reacţie este atît de mică încît este necesar un timp îndelungat; aşa sînt, în general, reacţiile de oxidoreducere, ca: ruginirea fierului, oxidarea metalelor sau a sulfiţilor la sulfaţi etc.

Factorii care influenţează viteza de reacţie. Viteza reacţiilor este influenţată de următorii factori: concentraţia reactanţilor, temperatura, precum şi prezenţa catalizatorilor.

Influenţa concentraţiei reactanţilor. Cu cît moleculele activate a două substanţe au posibilitatea să se ciocnească mai mult între ele, cu atît reacţia are loc mai repede. De aceea, cu cît într-un spaţiu există mai multe molecule, cu atît posibilităţile de ciocniri între ele sînt mai mari. Or, numărul de molecule ale unei substanţe, existente în unitatea de volum, reprezintă concentraţia acelei substanţe. Deci, prin creşterea concentraţiei substanţelor care reacţionează, creşte şi viteza de reacţie.

În cazul reacţiei dintre hidrogen şi iod:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ\ ,$$

viteza de reacţie V este dată de relaţia:

$$V = K\left[H_2\right]\left[J_2\right],$$

în care K este constanta de viteză, care depinde de natura reactanţilor, precum şi de condiţiile în care are loc reacţia (temperatura şi presiunea). De obicei, K se determină pe cale experimentală, măsurînd viteza de reacţie la o concentraţie a reactanţilor egală cu unitatea.

Dacă însă la reacţie participă mai mulţi moli, ca, de exemplu:

$$2NO + O_2 = 2\,NO_2,$$

atunci viteza este dată de expresia:

$$V = K [NO]^2 [O_2] ,$$

concentraţiile substanţelor găsindu-se la puteri egale cu numărul de moli care intră în reacţia chimică.

În cazul general cînd m molecule de substanţă A reacţionează cu n molecule de substanţă B pentru a forma p molecule de substanţă C:

$$mA + nB = pC ,$$

viteza de reacţie va fi:

$$V = K [A]^m [B]^n .$$

Această relaţie se aplică reacţiilor în stare gazoasă sau lichidă (reacţii omogene). În reacţiile în care participă, alături de substanţe gazoase, şi substanţe solide, viteza de reacţie se modifică în funcţie de concentraţia substanţelor gazoase sau dizolvate. Aşa, de exemplu, viteza reacţiei de ardere a carbonului:

$$C + O_2 = CO_2$$

este proporţională cu concentraţia oxigenului:

$$V = K [O_2] .$$

Deoarece viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia substanţelor, înseamnă că la creşterea concentraţiei se va mări şi viteza de reacţie. Întrucît însă concentraţia substanţelor scade pe măsura intrării lor în reacţie, viteza de reacţie scade în timp.

Influenţa temperaturii. O dată cu ridicarea temperaturii creşte şi viteza de mişcare a moleculelor şi se măreşte astfel numărul ciocnirilor dintre molecule, inclusiv al moleculelor mai active. Astfel se ştie că un amestec de oxigen

şi hidrogen reacţionează parţial la o anumită temperatură, cu formare de apă. Acelaşi amestec la 1 000°C reacţionează cu degajare mare de energie, încît are loc o explozie. Experimental s-a stabilit că viteza celor mai multe reacţii se dublează la o creştere a temperaturii cu 10°C. Astfel, cînd se amestecă HCl cu $Na_2S_2O_3$ rezultă sulf:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = S + SO_2 + H_2O + 2\,NaCl$$

Se constată că 1 g sulf se precipită la 20°C în 10 min, iar la 30°C în 5 min.

Numărul care indică de cîte ori creşte sau scade viteza unei anumite reacţii la creşterea sau scăderea temperaturii cu 10°C se numeşte coeficient de temperatură al reacţiei.

Influenţa catalizatorilor. Substanţele care prin prezenţa lor în cantităţi mici modifică viteza unei reacţii şi care au după reacţie aceeaşi compoziţie calitativă şi cantitativă se numesc catalizatori, iar fenomenul se numeşte cataliză.

Catalizatorii sînt pozitivi sau negativi; primii măresc viteza de reacţie, iar ceilalţi o micşorează. Catalizatorii negativi se mai numesc inhibitori. Astfel, $KClO_3$ se descompune termic rapid dacă i se adaugă MnO_2, iar pentru ca H_2O_2 să nu se descompună, i se adaugă acid salicilic sau fosfat de sodiu.

Cînd starea de agregare a catalizatorului este aceeaşi cu a reactanţilor, cataliza se numeşte omogenă, iar cînd catalizatorul şi reactanţii nu formează amestec omogen (o singură fază), cataliza este eterogenă. La cataliza eterogenă, procesul chimic are loc pe suprafaţa catalizatorului, care trebuie să fie cît mai mare, din care cauză se mai numeşte cataliză prin contact. Pentru a mări suprafaţa de contact a catalizatorului cu reactanţii, el se dispersează în stare fină pe diferite suporturi poroase, ca: piatră ponce, azbest, kiselgur etc. În afară de mărimea suprafeţei catalizatorului, activitatea lui mai depinde de modul de obţinere, temperatura maximă atinsă la preparare, precum şi de timpul de funcţionare.

Mecanismul reacţiilor catalitice constă în formarea în prima fază a unui compus intermediar între unul din reactanţi şi catalizator, iar în faza a doua se produce reacţia între compusul intermediar şi al doilea reactant, cu punere în libertate a catalizatorului. Astfel, notînd cu A şi B reactanţii, cu C catalizatorul şi cu D produsul de reacţie, schema mecanismului reacţiei catalitice este:

$$A + C = AC$$
$$\underline{AC + B = D + C}$$
$$A + B = D$$

Se crede că activitatea catalitică nu este aceeaşi pe toată suprafaţa catalizatorului, ci ea ar fi mult mai mare pe aşa-zisele centre active ale sale. Activitatea catalizatorilor este mărită prin adăugarea unor substanţe solide, numite promotori (oxid de: aluminium, crom, toriu etc.), care măresc numărul centrelor active, prin crearea de neregularităţi în reţeaua cristalină.

Alte substanţe, ca: sulful, mercurul şi compuşii lor, pentru catalizatori de Ni, Pt, Pd (hidrogenare), arsenul, pentru catalizatori de vanadiu sau platină etc., chiar cînd sînt în cantităţi mici au proprietatea de a micşora sau a suprima activitatea catalitică; astfel de substanţe se numesc otrăvuri de catalizatori, iar fenomenul, otrăvirea catalizatorilor. Otrăvirea catalizatorului constă în formarea cu catalizatorul a unor compuşi superficiali, care împiedică acţiunea catalitică a centrelor active. Acţiunea catalizatorilor cît şi otrăvirea lor a fost dovedită cu ajutorul izotopilor. Catalizatorii au adesea acţiune specifică, adică **acţionează** numai asupra unui grup de substanţe sau chiar asupra unei singure substanţe. Astfel, reacţia între CO şi H_2 în prezenţă de Ni catalizator duce la formarea CH_4; în prezenţa Cr_2O_3 şi Zn catalizator duce la obţinerea CH_3OH, iar în prezenţa Co catalizator duce la formarea de benzine. Alegerea unui catalizator pentru o anumită reacţie se face experimental. Catalizatorii se aplică pe scară largă în industria chimică, la obţinerea diferitelor substanţe.

Fasc. 8 cda 9918/1966

În afară de factorii studiaţi, viteza de reacţie mai depinde de presiune, în cazul substanţelor gazoase, şi de unele condiţii speciale, ca: iradiere cu lumină vizibilă, raze ultraviolete, raze X, neutroni etc.

Capitolul 10

ECHILIBRE CHIMICE

Multe reacţii decurg astfel încît substanţele iniţiale se trasformă în întregime în produse de reacţie. De exemplu:

a) $FeS + 2\,HCl = H_2S + FeCl_2$

b) $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

c) $Hg(NO_3)_2 + 2KCl = HgCl_2 + 2KNO_3$

Reacţii ca cele de sus, din care rezultă: o substanţă volatilă, care după reacţie părăseşte sistemul (a), o substanţă greu solubilă, care prin precipitare iese din sistem (b), sau o substanţă solubilă, dar puţin disociată(c) sînt reacţii practic totale. Ele au loc numai într-un singur sens, de la stînga la dreapta. Randamentul lor este maxim.

Reacţiile la care, după stabilirea echilibrului, randamentul este 100% se numesc reacţii totale sau ireversibile; au loc într-un singur sens şi se notează cu semnul egalităţii.

Reacţiile la care randamentul este mai mic de 100% se numesc parţiale sau reversibile. Astfel, dacă se trece H_2 peste Fe_3O_4 încălzit la roşu, acesta se transformă în fier şi apă:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4\,H_2O;$$

pe de altă parte, tratînd la aceeaşi temperatură pilitură de fier cu vapori de apă se poate obţine Fe_3O_4 şi hidrogen. Această reacţie se exprimă prin aceeaşi ecuaţie ca şi cea precedentă, numai citită de la dreapta la stînga:

$$3Fe + 4H_2O_{(vap.)} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

În acest fel, la una şi aceeaşi temperatură se produc două reacţii direct opuse. Procesele care pot decurge în aceleaşi condiţii, atît într-un sens cît şi în celălalt, se numesc reversibile şi se notează prin semnul $\rightleftharpoons$.

Caracteristica reacţiilor reversibile constă în aceea că, într-un vas închis, ele nu merg pînă la capăt. Substanţele iniţiale, chiar dacă sînt luate în cantităţi echivalente, nu se consumă niciodată în întregime pentru formarea produselor de reacţie. Reacţia merge doar pînă la o anumită limită. Să lămurim acest fenomen printr-un exemplu concret.

La temperatură înaltă CO_2 şi H_2 reacţionează între ele, formînd CO şi H_2O. Această reacţie este reversibilă şi se exprimă prin ecuaţia:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

S-a stabilit experimental că, amestecînd 1 mol-gram CO_2 cu 1 mol-gram H_2 şi încălzind la 1 200 °C, reacţia ajunge la limită, la formarea a 0,6 moli CO şi 0,6 moli H_2O. Prin urmare, din substanţele luate nu au intrat în reacţie 0,4 moli CO_2 şi 0,4 moli H_2. Motivul opririi reacţiei este prezenţa reacţiei inverse. Într-adevăr, după amestecarea CO_2 cu H_2 începe între aceştia o reacţie, în urma căreia se formează molecule de CO şi de H_2O. Pe măsură ce reacţia decurge, concentraţiile reactanţilor respectivi scad şi viteza de reacţie devine din ce în ce mai mică. În acelaşi timp, din momentul prezenţei în amestec a moleculelor de CO şi H_2O apare posibilitatea reacţiei inverse. Ciocnindu-se între ele moleculele de CO şi H_2O se pot transforma din nou în molecule de CO_2 şi H_2. La început, cînd moleculele formate sînt în număr mic, ciocnirile se produc destul de rar. Dar pe măsură ce se acumulează molecule de CO şi H_2O, viteza reacţiei inverse creşte. Se ajunge la un moment dat cînd vitezele ambelor reacţii se egalează, adică în fiecare unitate de timp dispar tot atîtea molecule de CO_2 şi H_2, cîte molecule apar din nou în urma reacţiei inverse. Din acest moment, concentraţiile

celor 4 gaze nu se mai modifică, deşi cantităţile de CO_2 şi H_2, luate iniţial, nu au reacţionat integral. Dacă se pleacă de la CO şi H_2O se ajunge la acelaşi rezultat final.

Starea unui sistem de substanţe care reacţionează şi în care concentraţiile nu variază se numeşte echilibru chimic. Echilibrul chimic este atins atunci cînd viteza reacţiei directe devine egală cu viteza reacţiei inverse. Se produce impresia că reacţia s-a oprit şi nu merge mai departe. Această oprire nu este decît aparentă; ambele reacţii continuă.

Echilibrul chimic este un echilibru dinamic, fiind determinat nu prin lipsa unor reacţii chimice, ci prin aceea că ambele reacţii contrare decurg cu o viteză egală. Echilibrul chimic se deosebeşte astfel la starea de repaus chimic datorită lipsei unor reacţii chimice din cauza inerţiei chimice a moleculelor la temperatură joasă. O dată ce echilibrul chimic s-a stabilit, acesta se poate păstra oricît de mult, dacă condiţiile rămîn nemodificate. Dacă după stabilirea echilibrului se modifică concentraţia iniţială a substanţelor, temperatura sau presiunea, echilibrul se modifică, se deplasează.

Să exprimăm acum în formă matematică condiţia de stabilire a echilibrului. Fie două substanţe A şi B, care reacţionează între ele şi formează alte două substanţe, C şi D. Acestea două din urmă, pe măsură ce se formează, reacţionează între ele, dînd naştere la substanţele A şi B. După cîtva timp se stabileşte un echilibru între aceste patru substanţe, reprezentat prin reacţia reversibilă:

$$A + B \rightleftharpoons C + D .$$

Considerăm prima reacţie:

$$A + B \longrightarrow C + D . \qquad (1)$$

Viteza acestei reacţii depinde de masele active ale substanţelor care reacţionează A şi B; prin masa activă se înţelege concentraţia moleculară, deci numărul de molecule din unitatea de volum. Într-adevăr, pentru ca A să reacţioneze cu B, trebuie ca moleculele A să se ciocnească cu moleculele B. Cu cît aceste ciocniri într-o secundă vor fi mai dese, cu atît numărul de molecule ce vor putea reacţiona va fi mai mare, şi

deci este mai mare şi viteza de reacţie. Prin calculul probabilităţii se arată că acest număr este proporţional cu produsul concentraţiilor molare ale substanţelor care reacţionează astfel:

$$v_1 = K_1 [A] [B],$$

în care:

K_1 este constanta de viteză, iar [A] şi [B] sînt concentraţiile molare respective.

In fiecare reacţie chimică, procesul decurge nu numai de la stînga la dreapta, dar şi invers.

Reacţia inversă:

$$C + D \longrightarrow A + B \qquad (2)$$

va avea viteza v_2, care este dată de expresia:

$$v_2 = K_2 [C] [D].$$

Prin urmare, pe măsură ce în cursul reacţiei concentraţia substanţelor iniţiale A şi B începe să scadă, viteza reacţiei directe (1) se micşorează. Această viteză are valoare maximă la începutul reacţiei, cînd concentraţiile [A] şi [B] sînt maxime, şi ajunge zero la sfîrşitul ei, cînd substanţele A şi B dispar, adică vor reacţiona total (în cazul reacţiilor totale).

Ca rezultat al reacţiei directe se formează substanţele C şi D, a căror viteză de reacţie, dimpotrivă, va creşte cu timpul, începînd cu zero; această reacţie (2) atinge la sfîrşit o valoare egală cu viteza reacţiei directe. În acest caz, în fiecare secundă se va forma o cantitate de produse C şi D egală cu cantitatea care se va transforma din nou în substanţele iniţiale A şi B. În acest moment se atinge echilibrul chimic. La echilibru, vitezele ambelor reacţii sînt egale, deci se poate scrie:

$$v_1 = v_2 \quad \text{şi} \quad K_1 [A] [B] = K_2 [C] [D]$$

sau:

$$\frac{[C]\ [D]}{[A]\ [B]} = \frac{K_1}{K_2} = K_c. \qquad (3)$$

Deoarece K_1 şi K_2 sînt constante, şi raportul lor este de asemenea o constantă, care se notează cu K_c şi se numeşte constantă de echilibru; ea este o mărime caracteristică pentru fiecare reacţie şi variază numai cu temperatura.

Relaţia (3) se poate scrie şi sub forma:

$$\frac{[A]\ [B]}{[C]\ [D]} = K_c.$$

Se preferă însă modul de scriere cu concentraţiile substanţelor rezultate la numărător, deoarece în acest caz randamentul reacţiei este proporţional cu constanta de echilibru.

Ecuaţia (3) se aplică deci numai la echilibru şi este ecuaţia fundamentală a staticii chimice.

Dacă vrem să considerăm viteza la un anumit moment al reacţiei reversibile:

$$A + B \rightleftharpoons C + D\ ,$$

atunci ea va fi dată de diferenţa între vitezele v_1 şi v_2 ale celor două reacţii inverse:

$$v = v_1 - v_2 = K_1\,[A]\,[B] - K_2[C]\,[D], \qquad (4)$$

expresie care reprezintă ecuaţia fundamentală a dinamicii chimice.

Dacă substanţele participă la reacţie cu mai multe molecule:

$$m\,A + n\,B \rightleftharpoons p\,C + q\,D\ ,$$

constanta de echilibru dedusă în acelaşi mod are valoarea:

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K_c .$$

Aceasta este expresia cantitativă a legii fundamentale a echilibrelor chimice, elaborată de Guldberg şi Waage, numită şi legea acţiunii maselor, care se enunţă astfel: În starea de echilibru, raportul dintre produsul concentraţiilor produşilor de reacţie şi produsul concentraţiilor reactanţilor, fiecare din concentraţii ridicată la o putere egală cu numărul molilor din fiecare substanţă ce ia parte la reacţie, este constant.

Constanta de echilibru poate fi calculată fie cunoscînd concentraţiile la echilibru ale reactanţilor, fie cunoscînd constantele de viteză ale celor două reacţii.

Dacă la reacţie participă şi substanţe solide, concentraţiile lor nu intră în expresia constantei de echilibru. Astfel, pentru reacţia dintre CO_2 şi C încălzit la roşu:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO ,$$

constanta de echilibru are următoarea formă:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} .$$

Echilibrul acestei reacţii poate fi stricat numai prin variaţia concentraţiilor CO_2 sau CO. Nici creşterea şi nici scăderea cantităţii de cărbune nu influenţează asupra stării de echilibru.

În cazul reacţiilor dintre gaze, în locul concentraţiilor se pot folosi şi presiunile parţiale ale gazelor, care sînt proporţionale cu concentraţiile. În aceste cazuri, constanta de echilibru se notează cu K_p.

Factori care influenţează echilibrele chimice. Echilibrul chimic al reacţiilor depinde de concentraţia substanţelor, de temperatură şi presiune. Dacă aceste condiţii se menţin invariabile, echilibrul chimic nu se schimbă. În cazul cînd cel puţin unul din factori se modifică, echilibrul se deplasează. Sensul în care se deplasează echilibrul unei reacţii, prin

variaţia celor trei factori, este cuprins într-un principiu general, cunoscut sub numele de principiul lui Le Chatelier, care se enunţă astfel: „cînd se modifică una din condiţiile unui sistem în echilibru, acesta se deplasează în aşa mod încît să diminueze, atît cît este posibil, modificarea".

Dacă unui sistem în echilibru i se măreşte concentraţia sau presiunea parţială a unui component, echilibrul se deplasează în sensul în care componenta respectivă este consumată. Din această cauză, în procesele chimice industriale reversibile, unul din componenţi este luat în exces. Prin mărirea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul în care se formează combinaţia endotermă cu absorbţie de căldură; scăderea temperaturii acţionează în sens opus, favorizînd reacţia care se produce cu degajare de căldură, reacţia exotermă. O creştere a presiunii contribuie la formarea substanţelor care ocupă în condiţiile date un volum mai mic, adică favorizează reacţiile care se produc cu micşorare de volum; scăderea presiuni acţionează în sens invers, favorizînd reacţiile care se produc cu creştere de volum.

În rezumat se poate spune că: mărirea concentraţiei unei substanţe face ca echilibrul să se deplaseze în sensul consumării acelei substanţe. La mărirea presiunii se formează compusul cu volum mai mic, iar ridicarea temperaturii favorizează reacţia endotermă.

NEMETALELE

Capitolul II

HIDROGENUL, OXIGENUL ŞI COMBINAŢIILE LOR

1. HIDROGENUL

Hidrogenul a fost descoperit în 1776 de Cavendish, care îl numeşte aer inflamabil. În 1784, Lavoisier dovedeşte că el intră în compoziţia apei, denumindu-l hidrogen, adică generator de apă.

Starea naturală. Hidrogenul se găseşte răspîndit în natură, atît în stare liberă cît şi combinat.

În stare liberă a fost identificat în emanaţiile vulcanice, provenind din acţiunea apei asupra metalelor în interiorul pămîntului. În atmosferă, în apropierea pămîntului, se găseşte numai în cantitate de 1 volum la 100 000 de volume aer. Fiind mai uşor ca aerul, nu se poate aduna în părţile de jos ale atmosferei. Dimpotrivă, la 150 km înălţime, atmosfera este formată numai din hidrogen 99,5%. Cu ajutorul analizei spectrale s-au identificat cantităţi mari de hidrogen în fotosfera soarelui şi a altor aştri, precum şi în nebuloase.

Sub formă de compuşi, hidrogenul este însă foarte răspîndit în natură. Astfel, el intră în compoziţia apei, acizilor, petrolului, gazelor naturale, cărbunilor de pămînt, precum şi în alcătuirea substanţelor vegetale şi animale.

Metode de preparare. Metode de laborator: a) Electroliza apei acidulate, în electrolizor cu electrozi de platină, cînd hidrogenul se degajă la catod, iar oxigenul la anod.

b) Descompunerea apei la temperatura obişnuită cu Na sau K:

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2$$

$$K + H_2O = KOH + 1/2H_2$$

Acţiunea acestor metale asupra apei este atît de energică încît H_2 care ia naştere se aprinde din cauza temperaturii ridicate şi arde cu flacără galbenă în cazul Na, respectiv violetă în cazul K, iar apa devine alcalină. Între K şi apă reacţia este mai energică, putînd produce explozii.

c) Acţiunea vaporilor de apă asupra Ca sau Mg încălzit:

$$Ca + H_2O = CaO + H_2$$

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

d) Acţiunea apei asupra hidrurii de calciu:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

e) Acţiunea acizilor (HCl sau H_2SO_4) asupra metalelor comune (Fe, Zn, Al):

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Hidrogenul astfel obţinut este impurificat cu alte gaze provenite din impurităţile metalului sau acizilor. Purificarea lui se face trecînd amestecul gazos prin soluţie de $KMnO_4$ sau $AgNO_3$ şi apoi uscarea se face printr-un turn umplut cu $CaCl_2$.

f) Descompunerea hidroxizilor alcalini cu Al, Zn, Si:

$$NaOH + Al + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + 3/2\ H_2$$

$$2NaOH + Zn + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Metode industriale: a) Electroliza apei acidulate, obţinîndu-se concomitent şi oxigen. Deşi procedeul necesită un consum mare de energie electrică, se aplică în ţările care dispun de surse hidroenergetice, obţinîndu-se un hidrogen pur.

b) Electroliza unei soluţii de NaOH 30%, folosind electrozi de fier. Consumul de energie necesar obţinerii hidro-

genului este mai mic cînd se folosesc electrozi de Fe, decît în cazul Pt. Soluţia de NaOH se acoperă cu un strat de ulei de parafină spre a fi ferită de carbonatare sub influenţa CO_2 din aer. Spaţiul anodic este separat de cel catodic prin diafragmă de azbest. Apoi se purifică, trecîndu-l peste azbest platinat.

c) Tot pe cale electrolitică se poate obţine ca produs secundar, la fabricarea NaOH, prin electroliza soluţiei de NaCl.

d) Descompunerea vaporilor de apă de către fierul înroşit (900°C):

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Fierul din oxid se poate recupera trecînd asupra lui curent de CO:

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

e) Prin trecerea vaporilor de fosfor peste vapori de apă în prezenţă de catalizatori:

$$P_4 + 16H_2O = 10H_2 + 4H_3PO_4$$

f) Prin acţiunea vaporilor de apă asupra cocsului încălzit la 1 050°C se obţine un amestec de CO şi H_2 (gaz de apă):

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Dacă temperatura este mai mică se formează şi CO_2:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

Oxidul de carbon se îndepărtează din amestec fie prin lichefiere parţială, CO lichefiindu-se la - 190°C, iar H_2 rămînînd în stare gazoasă, fie prin trecerea gazului de apă în amestec cu vapori de apă peste catalizatori la circa 400°C, cînd CO trece în CO_2:

$$CO + H_2 + H_2O = CO_2 + 2H_2$$

Bioxidul de carbon este reţinut în apă sub presiune.

g) Prin descompunerea termică a metanului, trecîndu-l peste catalizator la 1 100°C (procedeu numit cracare):

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

Pentru a împiedica depunerea carbonului pe catalizator, se lucrează cu vapori de apă în prezenţă de Ni redus sau ferocrom. După temperatura de lucru şi cantitatea de vapori de apă, se obţine H_2 şi CO sau H_2 şi CO_2:

$$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{1\,000^\circ C} CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \xrightleftharpoons{500^\circ C} CO_2 + 4H_2$$

Oxizii de carbon sînt reţinuţi prin diferite metode, hidrogenul rămînînd pur. Acest procedeu se aplică acolo unde sînt izvoare bogate de gaze naturale. La noi în ţară se obţine hidrogen şi prin acest procedeu.

h) Din gazele de cocserie obţinute la distilarea huilei, care conţin circa 50% hidrogen. Separarea lui de celelalte gaze din amestec se face prin distilare fracţionată la temperaturi joase. La combinatul cocso-chimic Hunedoara se obţine hidrogen pe această cale.

Proprietăţi fizice. Gaz fără culoare, miros şi gust. Este cel mai uşor dintre toate gazele cunoscute: de 14,4 ori mai uşor ca aerul. La 0°C şi 760 mm, 1 ℓ H_2 cîntăreşte 0,0898 g, iar 1 ℓ aer în aceleaşi condiţii cîntăreşte 1,293 g, aşa că greutatea specifică a hidrogenului faţă de aer este $0,0898/1,293 = 0,06949$. Din cauza greutăţii specifice mici, moleculele hidrogenului se mişcă mai repede decît ale celorlalte gaze, explicînd astfel puterea lui mare de difuziune şi efuziune faţă de celelalte gaze.

Prin difuziune se înţelege puterea a două substanţe gazoase de a se amesteca, cînd sînt puse în contact, formînd un amestec omogen.

Prin efuziune se înţelege puterea de pătrundere a unui gaz prin membrane şi chiar învelitori lăcuite. Exploziile tuburilor de oţel de la sinteza NH_3 sînt datorite efuziunii hidrogenului în tub şi formării de CH_4.

Hidrogenul se lichefiază greu la -252,7°C, cînd este incolor, avînd cea mai mare căldură specifică 6,4. Se solidifică la - 258,1°C prin evaporare în vid, fiind fără culoare şi transparent.

Hidrogenul gazos se dizolvă greu în apă: la 15°C, 100 ℓ apă dizolvă 2 ℓ hidrogen. Nu se dizolvă în cauciuc, însuşire importantă în cazul folosirii lui la umplerea baloanelor captive. În schimb se dizolvă uşor la cald în unele metale, ca: Ni, Fe, Cu, Pd, Pt. Această însuşire explică de ce unele metale, ca, de exemplu, Ni, în stare divizată la cald, absorbind mult H_2, se folosesc în procedee de hidrogenare. În metalurgie trebuie ţinut seama de solubilitatea lui în metal, cînd se toarnă piese, deoarece prin dizolvare în metal el reacţionează cu urmele de oxid metalic, formînd apă, care provoacă goluri şi apoi fisuri în piese.

Conductibilitatea lui termică şi electrică cea mai mare dintre toate gazele îl face să se apropie de metale. Molecula este biatonică şi se descompune în atomi la peste 2 500°C şi presiune foarte redusă.

Datorită însuşirilor lui face, pe de o parte, ca să se apropie de elementele grupei a VII-a principală, iar pe de altă parte, şi de cele din grupa I principală, manifestînd două tendinţe:

- tendinţa de a accepta un electron, formînd ionul electronegativ:

$$H^0 + e = H^-$$

care se întîlneşte numai la combinarea hidrogenului cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, cu care formează hidruri cu caracter ionic;

- tendinţa de a ceda un electron, formînd ionul electropozitiv:

$$H^0 - e = H^+$$

care se întîlneşte la combinarea lui cu nemetale, cînd formează hidruri gazoase (covalente). În afară de legături ionice şi covalente, atomul de hidrogen mai poate forma în anumite cazuri şi alt gen de legături, ca legături de hidrogen (unielectronice).

Proprietăţi chimice. Aprins în aer, arde cu flacără slab albăstruie, puţin luminoasă, însă foarte caldă. Nu întreţine arderea, nici viaţa. La temperatura obişnuită este, în general, puţin reactiv. La cald se combină direct cu majoritatea nemetalelor (afară de fosfor), formînd diferiţi compuşi, energia de combinare variind după natura nemetalului. Astfel, cu F_2 se combină la întuneric în stare lichidă la -252°C. Cu clorul se combină sub influenţa luminii solare, iar cu Br_2 şi J_2 prin încălzire, formînd hidroacizi:

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Intensitatea reacţiilor de combinare cu hidrogenul scade de la fluor la iod.

Hidrogenul se combină de asemenea la cald cu S, Se, Te, formînd: H_2S; H_2Se; H_2Te.

Cu azotul şi carbonul se combină la temperatură şi presiune înaltă, în prezenţă de catalizator:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

$$2H_2 + C = CH_4$$

Prin combinarea lui cu oxigenul se formează apa, reacţia fiind însoţită de o mare dezvoltare de căldură:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 57,85 \text{ kcal/mol.}$$

Un amestec în această proporţie se numeşte gaz detonant, deoarece aprins explodează puternic. Dacă se amestecă hidrogenul cu aer, explozia este mai puţin puternică, amestecul fiind diluat de azotul din aer. Explozia se datoreşte faptu-

lui că vaporii de apă rezultaţi prin arderea H_2, din cauza căldurii de reacţie care se dezvoltă instantaneu, caută să ocupe brusc un volum mult mai mare decît volumul iniţial al amestecului. De aceea trebuie luate măsuri de precauţii, la aprinderea H_2, care se dezvoltă direct din aparat.

Dacă hidrogenul se amestecă cu oxigenul necesar arderii chiar în momentul aprinderii, explozia nu are loc. Cu suflătorul oxihidric (Daniell) se poate realiza amestecul celor 2 gaze, care se scurg mai întîi separat prin tuburi concentrice, pînă la un orificiu al tuburilor, unde se aprinde, obţinîndu-se o temperatură de 2 700°C.

Din cauza marii lui afinităţi pentru oxigen, hidrogenul scoate din diferiţi compuşi oxigenul, deci este un reducător puternic. Astfel, trecînd un curent de hidrogen peste oxid de cupru sau de fier încălzit la roşu, acesta se reduce la metal:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

În cazul reducerii oxidului de fier rezultă o pulbere de fier foarte fină, care răspîndită în aer se aprinde spontan, formînd o ploaie de scîntei. Din această cauză, fierul obţinut astfel se numeşte fier piroforic.

În general, toţi oxizii metalici pot fi reduşi cu hidrogen pînă la metalul respectiv, condiţiile de temperatură şi presiune variind de la caz la caz.

Hidrurile. Hidrogenul reacţionează şi cu unele metale formînd hidruri:

$$Na + 1/2\ H_2 = NaH$$

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Fierul şi cobaltul formează hidruri similare aliajelor. Hidrurile se pot împărţi în general în: hidruri volatile, hidruri ionice şi hidruri interstiţiale.

- Hidrurile volatile se formează cu elementele din grupele 4, 5, 6 şi 7 şi au formulele: RH_4, RH_3, RH_2 şi RH.

- Hidrurile ionice se formează cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase $Me^{I}H$ şi $Me^{II}H_2$. Ele se obţin prin încălzirea metalului în curent de hidrogen la circa 300°C. Sînt cristaline, incolore, cu caracter de săruri, greu fuzibile, iar în contact cu apa formează hidrogen. Cea mai stabilă este LiH. Aceste hidruri sînt folosite ca reducători.

- Hidrurile interstiţiale se formează mai ales cu elementele din grupele secundare, ca: Ti, Zr, V, Ta etc. Conţinutul de hidrogen nu corespunde raportului stoechiometric, variind cu temperatura şi presiunea.

Întrebuinţări. Fiind cel mai uşor gaz, a fost folosit la umplerea baloanelor şi dirijabilelor. Din cauza puterii mari de efuziune şi a pericolului de aprindere a fost înlocuit cu heliu. Cantităţi mari se folosesc la sinteza NH_3, HCl, CH_3OH, HCN, în suflătorul oxihidric, pentru sudura autogenă şi tăierea metalelor, la prelucrarea sticlei de cuarţ, a platinei şi a altor metale cu punct de topire ridicat. Avînd mare putere reducătoare, este folosit la lipirea metalelor care se oxidează uşor la cald. Astfel, Pb nu poate fi lipit cu flacără oxiacetilenică, deoarece în contact cu flacăra se formează la suprafaţa acestuia PbO, care împiedică lipirea. Folosind flacăra de hidrogen, oxidul este redus, suprafaţa Pb rămîne curată şi în consecinţă se poate lipi.

Mai este folosit la hidrogenarea uleiurilor vegetale, trecîndu-le în grăsimi solide (margarina), şi de asemenea la obţinerea benzinelor sintetice, prin hidrogenarea cărbunilor sau gudroanelor. Astăzi se tinde ca hidrogenul să se folosească drept combustibil în motoarele cu ardere internă, prezentînd avantajul că produsele de ardere nu sînt toxice şi nu produc cocsificări în cilindri, micşorînd uzura acestora.

În comerţ, hidrogenul se găseşte comprimat în cilindri de oţel.

Hidrogenul atomic. Hidrogenul obţinut pe cale electrochimică sau prin diferite reacţii chimice de descompunere a apei sau acizilor se găseşte la început în stare atomică, care imediat formează molecula de hidrogen. În momentul în care el se formează, se spune că este în stare născîndă sau hidrogen atomic, avînd capacitate de reacţie mult mai mare decît cel

molecular. Această capacitate de reacţie a substanţelor în stare născîndă este un fenomen general, care se observă şi în cazul oxigenului, azotului, halogenilor ş.a. se datoreşte faptului că ele se găsesc într-o stare specială, bogată în energie. Hidrogenul atomic se poate obţine din cel molecular sub influenţa unei mari cantităţi de energie (103,6 kcal/mol).

În principiu, pentru obţinerea hidrogenului atomic se trece hidrogen molecular printr-un arc electric. Dacă curentul de hidrogen atomic este dirijat către o suprafaţă metalică aşezată la mică distanţă de arcul electric, atunci (datorită faptului că hidrogenul atomic este foarte puţin stabil) atomii se unesc, dezvoltînd o cantitate de căldură atît de mare încît temperatura poate ajunge pînă la 4 000°C, putîndu-se astfel topi W (3 400°C), Ta (2 800°C) şi se pot face astfel sudurile oţelurilor speciale.

Hidrogenul atomic se combină uşor, chiar la temperatura obişnuită, cu Cl, Br, J, O, S, P, As, Sb, formînd compuşi hidrogenaţi, volatili.

Hidrogenul atomic are proprietăţi reducătoare accentuate, putînd reduce toţi oxizii metalici, chiar şi cei de aluminiu, calciu, siliciu, care nu se reduc cu hidrogen molecular.

Izotopii şi izomerii hidrogenului. Hidrogenul obişnuit este un amestec de 3 izotopi: $^{1}_{1}H$ (protiu), $^{2}_{1}H$ ($^{2}_{1}D$) şi $^{3}_{1}H$ (tritiu $^{3}_{1}T$).

Diferenţa între masa atomică a hidrogenului determinată pe cale chimică şi spectografică a condus la ideea că în hidrogenul obişnuit există un izotop de masă 2, care a fost numit deuteriu.

Deuteriul este un atom de hidrogen al cărui nucleu este format dintr-un proton şi un neutron. El are masa atomică 2,014. În hidrogenul obişnuit se găseşte deuteriu în proporţie de circa 0,02%. Raportarea la izotopii celorlalte elemente arată că diferenţa de masă între izotopii hidrogenului este foarte mare. Din această cauză, hidrogenul şi deuteriul se deosebesc prin proprietăţi fizice şi chimice. Astfel, deuteriul are punctele de fierbere şi de topire mai mari decît ale hidrogenului, iar spectrele lor sînt diferite.

La $0^{o}C$, hidrogenul se unește cu clorul de 13 ori mai repede decît deuteriul.

Deuteriul se obține din apa grea, prin reacție cu sodiu, magneziu, fier sau prin electroliză.

Nucleul deuteriului, deuteronul, este folosit ca particulă de dezintegrare în reacții nucleare.

Tritiul are masa atomică 3 (1p + 2n). Spre deosebire de primii doi izotopi, el este radioactiv, emite radiații β și trece în heliu. În hidrogenul obișnuit, tritiul se găsește în cantitate și mai mică decît deuteriul.

Tritiul se obține prin bombardarea litiului sau borului cu neutroni. Împreună cu deuteriul este folosit în reacțiile de fuziune nucleară (bomba cu hidrogen).

Introducîndu-se tritiu sau T_2O în unele combinații organice sau în apă se poate urmări, prin radioactivitatea tritiului, drumul parcurs de apele subterane sau cel parcurs de substanțe în corpul uman sau animal. Deci se poate folosi ca atom marcat (element trasor).

Ortohidrogenul și parahidrogenul sînt izomeri nucleari. După cum electronii se rotesc în jurul propriei lor axe, tot așa și nucleele atomilor se rotesc în jurul propriei lor axe, deci au un spin nuclear.

La moleculele biatomice, cum sînt moleculele hidrogenului, rotirile proprii ale celor două nuclee pot fi în același sens sau în sens contrar.

Orto- și parahidrogenul se deosebesc după sensul de rotație al nucleelor în jurul axelor proprii ale celor doi atomi care formează molecula de hidrogen. Cînd rotirea nucleelor se face în același sens se obține ortohidrogenul, iar cînd rotirea se face în sens contrar se obține parahidrogenul. Aceste două feluri de hidrogen au aceleași proprietăți chimice, însă diferă în unele proprietăți fizice, cum ar fi: căldura specifică, punctul de topire, presiunea de vapori, spectre. Cele două forme se află în stare de echilibru, care depinde de temperatură:

$$o - H_2 \rightleftharpoons p - H_2 + \text{energie}.$$

La zero absolut, hidrogenul e format din molecule de p-hidrogen. Cu creşterea temperaturii, echilibrul se deplasează spre stînga, şi la temperatura camerii există un amestec de 75% o-hidrogen şi 25% p-hidrogen. Separarea celor două forme se face la temperatură joasă, prin absorbţia hidrogenului pe cărbune activ.

2. OXIGENUL

Oxigenul a fost descoperit de Priestley, în 1774. Numele de oxigen i-a fost dat de Lavoisier.

Starea naturală. Oxigenul se găseşte în natură atît liber cît şi combinat. Liber se găseşte în aer, ca un component principal, şi anume 20,9% în volume şi 23,2% în greutate. Combinat se găseşte în apă, silicaţi, diferite minereuri şi în multe substanţe organice din regnul animal şi vegetal.

Metode de preparare. Oxigenul se prepară în laborator pe două căi:

- pe cale uscată:

a) descompunerea oxidului roşu de mercur prin încălzire:

$$2HgO = O_2 + 2Hg$$

b) calcinarea cloratului, percloratului sau permanganatului de potasiu:

$$KClO_3 = KCl + 3/2\ O_2$$

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

c) disocierea oxizilor superiori:

$$PbO_2 = PbO + 1/2\ O_2$$

$$BaO_2 = BaO + 1/2\ O_2$$

- pe cale umedă:

a) $Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$

$H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2$

b) $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + 1/2\ O_2$

c) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5\ O_2$

d) $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3/2\ O_2$

Industrial, se obţine prin două metode:

a) distilarea fracţionată a aerului lichid, cînd distilă întîi azotul şi la urmă oxigenul;

b) electroliza unei soluţii 30% NaOH.

Oxigenul se păstrează în butelii de oţel, comprimat la 150 atmosfere.

Proprietăţi fizice. Este un gaz, fără miros şi gust. Incolor în strat subţire, albăstrui în strat gros. Este de 1,1 ori mai greu ca aerul. Se dizolvă în apă 3,11% în volume; aşa se explică fauna şi flora apelor. Se lichefiază la $-183^{\circ}C$ şi se solidifică la $-218,9^{\circ}C$, avînd culoarea albastră. Molecula este biatomică; în condiţii obişnuite este foarte stabilă.

Proprietăţi chimice. Oxigenul are mare reactivitate chimică. Se combină cu aproape toate elementele, afară de gazele rare, formînd oxizi. Cu unele elemente se combină direct, cu altele indirect; cu unele la temperatura obişnuită, cu altele la temperaturi ridicate. Oxidarea se face cu dezvoltare mare de căldură şi chiar de lumină. Oxidările sînt mai energice în oxigen decît în aer. Ele au loc cu viteze diferite, în funcţie de natura elementului şi după condiţiile de reacţie. Astfel, Na în aer la temperatura obişnuită se oxidează puţin, însă la temperatură ridicată reacţia e energică, formînd peroxid:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Magneziul, după ce e aprins, arde în oxigen cu lumină albă:

$$Mg + 1/2\ O_2 = MgO$$

Aluminiul şi fierul necesită o temperatură mai ridicată pentru a arde în oxigen:

$$2Fe + 3/2\ O_2 = Fe_2O_3$$

$$2Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3$$

Metale ca Au, Pt prin încălzire în aer nu se combină cu oxigenul.

Oxigenul întreţine arderea. O aşchie de lemn aprinsă arde liniştit în aer. Introdusă în oxigen, arde cu flacără luminoasă.

Comportarea nemetalelor faţă de oxigen este diferită. Unele (S, P, C) ard în oxigen, formînd oxizi, iar altele, ca, de exemplu, Cl_2, Br_2, J_2, se combină indirect cu oxigenul.

Oxigenul reacţionează şi cu diferiţi compuşi organici, din reacţie rezultînd H_2O şi CO_2. Aceste reacţii sînt deosebit de importante, ele stînd la baza procesului de ardere a combustibililor.

Întrebuinţări. Datorită însuşirilor lui, oxigenul este folosit în diferite domenii, ca, de exemplu, la obţinerea temperaturilor înalte, necesare topirii, t ă i e r i i sau sudării metalelor (flacăra oxihidrică 2 500°C şi oxiacetilenică 3 000°C). Ca oxidant se foloseşte în procesele siderurgice. Astfel, în cuptorul Martin, prin îmbogăţirea cu oxigen în proporţie de 20-30% a aerului suflat se reduce consumul de combustibil cu 20-25%, se scurtează timpul de reacţie şi creşte productivitatea cuptorului cu 7 - 25%.

În industria chimică oxigenul se întrebuinţează la oxidarea NH_3, pentru obţinerea HNO_3, la fabricarea H_2SO_4; bioxidul de sulf, amestecîndu-se cu aer îmbogăţit cu oxigen, măreşte randamentul reacţiei. De asemenea, la oxidarea uleiurilor, pentru obţinerea sicativelor, albirea hîrtiei etc.

Oxidarea şi reducerea

Conform vechilor concepţii, prin oxidare se înţelegea îmbogăţirea în oxigen a unui element sau a unui compus:

$$Fe + 1/2\ O_2 = FeO$$

$$2FeO + 1/2\ O_2 = Fe_2O_3.$$

Oxigenul necesar unei oxidări poate proveni fie din molecule de oxigen, ca în reacţiile de mai sus, fie din compuşi oxigenaţi:

$$3H_2 + Fe_2O_3 = 2Fe + 3H_2O$$

$$C + CuO = Cu + CO$$

Orice reacţie de oxidare este însoţită de o reacţie de reducere. Unul din reactanţi se oxidează, în timp ce celălalt se reduce; reacţia, în ansamblul ei, este o <u>reacţie de oxido-reducere</u>. Trioxidul de fier şi oxidul de cupru sînt <u>oxidanţi</u>, iar hidrogenul şi carbonul <u>reducători</u>.

Prin extindere au fost numite oxidări toate reacţiile în care un element sau un compus îşi măreşte valenţa faţă de un element electronegativ sau îşi micşorează valenţa faţă de un element electropozitiv, şi reduceri-reacţiile în care se produc transformările inverse. Se numesc de exemplu oxidări reacţii ca:

$$Fe + Cl_2 = FeCl_2$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

Prin generalizare, se numeşte <u>oxidare</u> orice reacţie în care un compus pierde electroni, şi <u>reducere</u> - orice reacţie în care un compus se îmbogăţeşte în electroni.

Pentru a formula o reacţie de oxidoreducere este util să se considere separat cele două reacţii posibile. Astfel, HCl este oxidat de ionul MnO_4^- şi formează clor, punînd în libertate 2 electroni. Concomitent, ionul MnO_4^- este redus la ionul Mn^{2+}, necesitînd 5 electroni. Aceste două reacţii se formulează astfel:

$$\begin{array}{r|l} \text{x } 5 & 2Cl^- = Cl_2 + 2\,e^- \\ \text{x } 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \\ \hline & 2\,MnO_2^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \end{array}$$

Pentru a afla coeficienţii reacţiei **stoechiometrice globale**, se înmulţeşte prima reacţie cu 5 şi a doua cu 2, astfel încît numărul electronilor cedaţi şi primiţi să coincidă şi să poată fi eliminaţi din ecuaţie. Se va observa că în fiecare din aceste reacţii este respectată regula conservării sarcinilor: suma algebrică a sarcinilor din ambii membri ai ecuaţiei este egală cu zero.

O altă metodă pentru a stabili coeficienţii în reacţiile de oxidoreducere foloseşte noţiunea de stare de oxidare (numită şi număr de oxidare, treaptă de oxidare sau valenţă electrochimică). Se numeşte stare de oxidare sarcina pozitivă sau negativă pe care ar avea-o un atom într-o moleculă sau ion complex, dacă molecula sau ionul complex ar fi compuse din **ioni monoatomici**. De exemplu:

$$H^+Cl^-;\ H_2^+O^{2-};\ O^{2+}F_2^-;\ Cl^+F^-;\ S^{6+}F_6^-;\ S^{4+}O_2^{2-};$$

$$\left[Cl^+O^{2-}\right]^-;\ \left[Cl^{7+}O_4^{2-}\right]^-;\ \left[Cr^{6+}O_4^{2-}\right]^{2-};\ \left[Mn^{7+}O_4^{2-}\right]^-;\ \left[Sn^{4+}Cl_6^-\right]^{2-}$$

Elementele libere au starea de oxidare zero (Na^0; Cl_2^0; C^0). În molecule conţinînd 2 sau mai mulţi atomi polivalenţi de acelaşi fel (legaţi între ei), starea de oxidare a acestor atomi este astfel modificată încît să fie respectată regula conservării sarcinii pentru fiecare moleculă; de exemplu, pentru apa oxigenată, monoclorura de sulf şi ionul ditionat:

$$H_2^+O_2^-;\ S_2^-Cl_2^-;\ \left[S_2^{5+}\,O_6^{2-}\right]^{2-}$$

Din aceste exemple reiese caracterul formal al noţiunii de stare de oxidare.

Se va explica metoda stărilor de oxidare a ionului clor cu ionul permanganic.

$$\begin{array}{l|l} \times 2 & MnO_4^- + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4O^{2-} \\ \times 5 & 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^- \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8O^{2-}$$

$$8O^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Starea de oxidare a Mn scade în această reacţie de la +7 la +2; pentru aceasta sînt necesari 5 electroni şi se pun în libertate formal 4 ioni O^{2-}. La formarea unei molecule de clor din 2 ioni Cl^- se pun în libertate 2 electroni. Pentru a elimina electronii din ecuaţia chimică trebuie înmulţită prima ecuaţie cu 2 şi a doua cu 5, iar pentru a neutraliza ionii O^{2-} este necesar un număr echivalent de ioni H^+.

Prin aceste noi definiţii, domeniul reacţiilor de oxidare şi reducere se măreşte, cuprinzînd şi acele fenomene care au loc fără acţiunea oxigenului sau a hidrogenului.

Prin contopirea celor două definiţii se poate spune că:

- Substanţe oxidante sînt substanţele care în reacţii chimice cedează oxigen sau primesc electroni, ca, de exemplu: oxigenul, H_2O_2, peroxizii, Cl_2, Br_2, $NaClO$, $Ca(ClO)_2$, CrO_3, HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$. La încălzire: Ag_2O, CuO, KNO_3, $KClO_3$ etc.

- Substanţe reducătoare sînt substanţele care în reacţii chimice primesc oxigen sau cedează electroni:

a) la încălzire sînt: H_2, CO şi cărbunele. Puternic reducătoare la încălzire sînt: metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, Al, Fe;

b) la rece, în soluţie apoasă, sînt reducători: $SnCl_2$, $FeSO_4$, H_2SO_3, $H_2C_2O_4$, HCOOH, HCHO, C_2H_5OH, NH_2OH, N_2H_4, H_2S, H_3PO_3, H_2, H atomic şi H în stare născîndă.

3. OZONUL

Stare naturală. Ozonul nu se găseşte liber decît în cantităţi mici. El se formează în straturile superioare ale atmosferei din oxigen, sub acţiunea razelor ultraviolete venite de

la soare. Sub influenţa acestor radiaţii, oxigenul molecular se scindează în oxigen atomic, cu formare de ozon. Aşa se explică concentraţia mai mare de ozon în straturile superioare ale atmosferei (22 km). Absorbţia razelor ultraviolete de către păturile superioare de oxigen şi formarea de ozon au un rol biologic important, întrucît opresc cea mai mare parte din aceste radiaţii să ajungă pînă la pămînt, unde ar dăuna vieţuitoarelor. În apropierea solului concentraţia în ozon este mică, totuşi el are importanţă, fiind un regulator al climei, oprind o parte din radiaţiile calorice emanate de la suprafaţa pămîntului.

Ozonul se mai formează în aer în urma descărcărilor electrice obscure, naturale şi artificiale, în jurul motoarelor în funcţie, pe timpul furtunilor, în jurul lămpilor de cuarţ producătoare de raze ultraviolete.

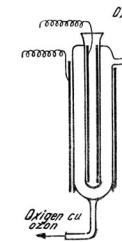


Fig.28

Preparare. Ozonul se obţine prin acţiunea oxigenului atomic asupra oxigenului molecular:

$$O + O_2 = O_3$$

Pentru prepararea ozonului se foloseşte metoda bazată pe descărcările electrice obscure în oxigen, care se realizează în aparate speciale cu curent alternativ de înaltă frecvenţă, numite ozonizatoare. În industrie se folosesc ozonizatoare formate dintr-un tub de sticlă sau porţelan, care au pe faţa exterioară o armătură metalică (Sn), iar în interior, un cilindru din Al, gol şi închis (fig.28). Armătura şi cilindrul se leagă la sursa de curent. Prin spaţiul dintre tuburi se trece un curent de aer sau oxigen curat şi uscat, care este supus descărcărilor electrice obscure (efluvii); oxigenul care iese din aparat conţine pînă la 15% ozon, întrucît descărcările electrice contribuie şi la descompunerea ozonului format. Aerul sau oxigenul trebuie să fie uscat; vaporii de apă formează o ceaţă încărcată electric, care se depune pe electrozi, producînd scîntei ce formează final NO_2 şi care atacă electrozii.

Mecanismul reacţiei de formare a ozonului este următorul: o moleculă de oxigen absorbind o cuantă de energie (lumină) trece în moleculă activată:

$$O_2 + h\nu = O_2^* \ ,$$

care se descompune apoi în doi atomi:

$$O_2^* = 2O \ ,$$

iar atomii acţionează asupra oxigenului molecular, formînd ozon:

$$2O + 2O_2 = 2O_3$$

Deci:

$$3O_2 + h\nu = 2O_3$$

Ozonul se formează şi în urma reacţiilor chimice, din care rezultă oxigen atomic. Astfel, prin oxidarea lentă a fosforului alb în aer umed sau prin descompunerea $KMnO_4$ solid cu H_2SO_4 concentrat:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HMnO_4$$

$$2HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O$$

$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3\,O$$

$$3O + 3O_2 = 3O_3$$

Ozonul pur se poate obţine numai prin lichefierea cu aer lichid a amestecului de ozon şi oxigen, urmată de distilare fracţionată.

Proprietăţi fizice. Ozonul pur este un gaz albastru cînd e în strat gros, cu miros specific uşor de recunoscut chiar în concentraţie de 1 volum la 500 000 volume aer. Este de 1,66 ori mai greu ca aerul. Se lichefiază la -112^oC cînd are culoare albastră. Se solidifică la -252^oC, avînd culoare neagră. Ozonul lichid şi solid este exploziv. Ozonul este mai solubil

în apă decît oxigenul. 100 volume apă dizolvă 49 volume ozon şi numai 3 volume oxigen.

În concentraţii mari, ozonul se descompune, rezultînd oxigen şi degajare mare de căldură:

$$2O_3 = 3O_2 + 68{,}4 \text{ kcal}.$$

Din cauza căldurii degajate şi a măririi de volum care se produce, ozonul pur este foarte exploziv. Descompunerea lui este accelerată prin încălzire, catalizatori (MnO_2, PbO_2) sau iradiere cu raze ultraviolete.

Proprietăţi chimice. Ozonul este oxidant mai energic decît oxigenul, din cauză că se descompune în oxigen molecular şi oxigen atomic, acesta din urmă fiind mai activ:

$$O_3 = O_2 + O + Q$$

Puterea de oxidare se manifestă şi la temperatura obişnuită. Astfel, Ag este oxidat la oxid, PbS la sulfat, ferocianura la fericianură:

$$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$$

$$PbS + 2O_3 = PbSO_4 + O_2$$

$$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O + O_3 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + O_2$$

Arsenul, fosforul, sulful sînt oxidaţi în mediu umed la acizii respectivi:

$$P_4 + 6H_2O + 4O_3 = 4H_3PO_4 + O_2$$

$$S + H_2O + O_3 = H_2SO_4$$

Ozonul atacă la temperatura obişnuită toate metalele, cu excepţia aurului şi platinei.

Trecînd ozon într-o soluţie de KJ are loc reacţia:

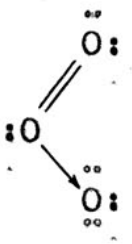
$$2KJ + H_2O + O_3 = J_2 + O_2 + 2KOH$$

Iodul albăstreşte amidonul, de aceea hîrtia iod-amidonată este hîrtie reactiv pentru recunoaşterea ozonului.

Substanţele colorate şi colorante sînt decolorate de către ozon, iar microorganismele sînt distruse. Alcoolul,eterul se aprind în ozon. Cauciucul şi pluta sînt atacate de ozon. În concentraţie mare atacă căile respiratorii.

Ozonul oxidează substabţele organice, în special hidrocarburile nesaturate, adiţionîndu-se la dubla legătură şi formînd ozonide.

Faptul că ozonul se obţine din oxigen, iar prin descompunere formează tot oxigen a dus la concluzia că molecula de ozon este formată din atomi de oxigen. Din constatarea că 2 volume ozon dau prin descompunere 3 volume oxigen s-a dedus că molecula ozonului este formată din 3 atomi de oxigen. Structura lui probabilă fiind:



în care atomul central este legat cu unul din atomii de oxigen prin o dublă legătură, iar cu celălalt printr-o legătură coordinativă.

Oxigenul poate exista deci sub două forme: oxigen şi ozon. Se spune că aceste substanţe sînt modificaţii alotrope. Proprietatea unor elemente de a exista sub formă de diferite substanţe simple se numeşte alotropie.

Întrebuinţări. Ozonul este întrebuinţat la sterilizarea şi dezodorizarea aerului din sălile de spectacole, spitale,şcoli, la înălbirea penelor, paielor, hîrtiei, la prepararea uleiurilor sicative, la îmbătrînirea artificială a lemnului necesar construirii instrumentelor muzicale, la îmbătrînirea băuturilor alcoolice, ca oxidant în chimia organică şi la formarea ozonidelor.

4. APA

Apa a fost considerată multă vreme drept un element. Cavendish, în 1781, arată că din combinarea prin explozie a hidrogenului cu oxigenul rezultă apa, iar Lavoisier, în 1783, dovedeşte experimental că apa este o substanţă compusă, trecînd vapori de apă peste fier înroşit:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Apa este o substanţă naturală de importanţă primordială. Ea constituie factorul principal al întreţinerii şi dezvoltării vieţii. În perioada de formare a pămîntului, cînd temperatura la suprafaţă a fost de cîteva mii de grade, apa a început să se formeze din combinarea hidrogenului cu oxigen. De asemenea, formarea scoarţei pămîntului este şi ea strîns legată de apă, deoarece din masa topită a început a cristaliza mineralele, şi în multe din acestea apa a fost legată chimic, formînd apa de cristalizare. Apa rămasă nelegată s-a evaporat şi a trecut în atmosferă şi apoi, cînd scoarţa pămîntului s-a răcit, a condensat.

Cam 3/5 din această apă s-a adunat la suprafaţa pămîntului sub formă de oceane şi mări, acoperind aproximativ 3/4 din suprafaţă. Restul de 2/5 apă revine gheţarilor şi apelor de pe uscat, vaporilor de apă din atmosferă, apoi legată chimic de substanţele din scoarţa pămîntului şi apelor subterane.

O parte din apele căzute pe pămînt cu un conţinut ridicat de CO_2, străbătînd straturile de pămînt, dizolvă carbonaţii de calciu şi magneziu, transformîndu-i în bicarbonaţi. Dacă întîlnesc straturi impermeabile se adună, formînd apele subterane. Se poate întîmpla ca apele subterane, circulînd prin diferite straturi, să se apropie din nou de suprafaţă şi să iasă din pămînt, formînd izvoare. Apele subterane au o compoziţie variată, în funcţie de natura straturilor de pămînt străbătute şi de timpul cît au fost în contact cu ele. Apele subterane ajunse la suprafaţă formează izvoare de ape mine-

rale. Cînd acestea au şi o temperatură mare, chiar pînă la 100°, se numesc izvoare termale.

După felul gazelor sau substanţelor dizolvate în ele, apele se împart în ape carbonice, sărate, amare, feruginoase, sulfuroase, iodurate, arsenicale etc.

Apa de rîuri are, de asemenea, o compoziţie variabilă, aceasta depinzînd de compoziţia afluenţilor.

Apa de mare, pe lîngă alte săruri, conţine în medie circa 2,7% NaCl.

Apele naturale conţin dizolvate cantităţi variate de diferite substanţe. Apele care conţin dizolvate cantităţi mici de săruri se numesc ape moi, spre deosebire de apele dure, care au un procent ridicat în săruri, mai ales de calciu şi magneziu. Dintre toate apele naturale, cea mai curată este apa de ploaie.

Apa potabilă. O apă pentru a fi bună de băut trebuie să fie limpede, incoloră, fără miros, să conţină oxigen şi cantităţi mici de săruri, mai ales NaCl şi $NaHCO_3$, circa 600 mg/ℓ, să aibă o temperatură între 7-11°C şi să nu conţină bacterii patogene. Cea mai bună apă potabilă este apa de izvor, pentru că este lipsită de impurităţi şi bine aerisită. Apa chimic pură, pe lîngă gustul neplăcut, are şi acţiune dăunătoare, aşa că nu poate fi folosită ca apă potabilă.

Deoarece aproape toate centrele populate sînt alimentate cu apă de rîu, aceasta trebuie să fie în prealabil purificată. Purificarea ce se face este de natură mecanică, chimică şi biologică. Purificarea mecanică şi chimică nu trebuie împinsă prea departe în ceea ce priveşte conţinutul de săruri dizolvate şi gaze. O apă lipsită de săruri are gust fad şi este grea pentru organism. În schimb, purificarea biologică trebuie să se facă pînă la sterilizare, mai ales pentru germenii patogeni.

După cum se vede în figura 29, apa din rîu este adusă cu o pompă într-un agitator, în care se introduce sulfat de aluminiu, cînd au loc reacţiile:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = Al_2(CO_3)_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3CO_2$$

Precipitatul de $Al(OH)_3$ antrenează suspensiile ce se găsesc în apă şi le depune în vasul de decantare. De aici, apa este trecută în filtru, unde filtrează încet prin straturi groase de nisip şi apoi trece în vasul de clorurare. Clorura

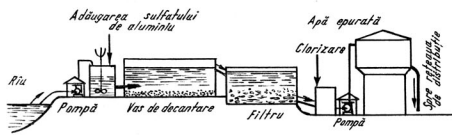


Fig.29

rea se face injectînd în conductă un curent de clor gazos (0,5-0,1 g Cl/m^3 apă). Nu trebuie folosit un exces de clor, deoarece apa capătă un miros neplăcut. Sterilizarea se poate face şi cu ozon sau raze ultraviolete. După sterilizare, apa este pompată spre reţeaua de distribuire.

Apele industriale. Se înţeleg prin ape industriale apele necesare alimentării cazanelor cu abur, pentru răcirea maşinilor, precum şi pentru diferite procese de fabricaţie. În special pentru alimentarea cazanelor de aburi apele trebuie să îndeplinească anumite condiţii de puritate, ca să nu atace pereţii cazanelor sau să depună piatră. Acizii liberi din apă, ca H_2CO_3 provenit din descompunerea carbonaţilor acizi de calciu şi magneziu sau HCl format prin reacţia $MgCl_2$ cu apa, oxigenul dizolvat, precum şi alte substanţe atacă pereţii cazanelor.

Apele folosite, de asemenea, în diferite industrii trebuie să îndeplinească anumite condiţii de puritate, condiţii care depind de specificul industriei în care este folosită. Astfel, la fabricarea NH_3 sau a HCl este necesară o apă pură; la obţinerea $CuSO_4$ sau $MgSO_4$ nu se pot folosi ape dure, deoarece se produc combinaţii între ionii de calciu şi aceşti sul-

faţi. În industria zahărului este folosită o apă potabilă cu o duritate mică, întrucît conţinutul ridicat în săruri dăunează cristalizării zahărului, mărind procentul de melasă. Fabricile de bere folosesc o bună apă potabilă. Spălătoriile textile trebuie să folosească ape cu o duritate cît mai mică, altfel la spălare cu săpun se formează săruri insolubile, care îmbîcsesc ţesăturile.

Duritatea şi purificarea apelor. Totalitatea sărurilor de calciu şi magneziu, exprimată în grame, ce se găsesc dizolvate în apă constituie duritatea apei. Calciul şi magneziul se găsesc în ape sub formă de carbonaţi acizi, sulfaţi şi cloruri.

Apa dură, prin fierbere, lasă depozite de săruri care aderă la pereţii vasului, formînd o crustă, numită piatră de cazan. Aceasta împiedică transmiterea căldurii, mărind consumul de combustibil. Astfel, o piatră de 3 mm grosime necesită un combustibil mărit cu 20% şi prezintă pericolul exploziei cazanului. Crustele se formează în urma transformărilor pe care le suferă prin fierbere carbonaţii acizi solubili cînd trec în carbonaţi insolubili, precum şi prin depunerea sulfaţilor şi clorurilor de calciu şi magneziu. Pentru a evita aceste neajunsuri ale apei dure se aplică diferite metode de epurare sau dedurizare.

a) Epurarea cu var şi sodă:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

În acest mod, sărurile solubile de calciu şi magneziu se depun sub formă de precipitat, iar apa epurată poate fi folosită.

Epurarea se poate face şi cu fosfat trisodic:

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\ Na_2SO_4$$

b) Epurarea se mai face folosind zeoliţi naturali sau artificiali, numiţi şi permutiţi, care sînt silicaţi de forma $Na_2Al_2H_4(SiO_4)_3$, notaţi prescurtat PNa_2 şi care epurează apa prin schimb ionic. Trecînd apă pură prin coloane umplute cu permutiţi, ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} sînt reţinuţi de permutiţi:

$$PNa_2 + Ca^{2+} = PCa + 2Na^{+}$$

După un timp, permutiţii trebuie regeneraţi, trecînd prin coloană o soluţie concentrată de NaCl, cînd are loc schimbul:

$$PCa + 2NaCl = PNa_2 + CaCl_2$$

În ultimul timp, dedurizarea apelor industriale se face cu răşini sintetice schimbătoare de ioni, conţinînd grupe funcţionale acide sau bazice. Aceste răşini pot fi schimbătoare de cationi, numite cationiţi, care conţin grupe COOH, capabile de a schimba ionii lor de hidrogen cu ionii metalelor astfel:

$$RH + NaCl = RNa + HCl$$

$$2RH + CaSO_4 = R_2Ca + H_2SO_4$$

sau răşini schimbătoare de anioni, numite anioniţi, care conţin grupe amino pentru îndepărtarea acizilor rezultaţi, în urma schimbului cationic, cînd acizii sînt fixaţi sub formă de săruri astfel:

$$RNH_2 + HCl = (RNH_3)Cl$$

$$2RNH_2 + H_2SO_4 = (RNH_3)_2SO_4$$

în care R reprezintă scheletul răşinii sintetice de care se leagă ionii. În vederea obţinerii unei ape pure, complet demineralizate, se trece apa printr-o coloană cu cationit, iar aciditatea formată se îndepărtează trecînd apa printr-o altă coloană cu anionit.

Răşinile acestea pot fi regenerate prin tratare cu H_2SO_4, respectiv cu soluţie de NaOH, cînd au loc reacţiile:

$$2RCOONa + H_2SO_4 = 2RCOOH + Na_2SO_4$$

$$(RNH_3)Cl + NaOH = RNH_2 + NaCl + H_2O$$

Duritatea unei ape se compune din:

- duritatea temporară (Dt) este dată de bicarbonaţii de calciu şi magneziu; se numeşte temporară întrucît se poate înlătura prin fierbere;
- duritatea permanentă (Dp) este dată de sărurile de calciu şi magneziu sub formă de sulfaţi şi cloruri.

Duritatea totală este dată de suma acestora

$$DT = Dt + Dp.$$

Duritatea se exprimă în grade de duritate. Un grad de duritate german este duritatea corespunzătoare la 10 mg CaO/ℓ. Un grad de duritate francez este duritatea corespunzătoare la 10 mg $CaCO_3/\ell$.

Pentru calcul, toate sărurile de Ca şi Mg sînt transformate în cantităţi echivalente de CaO sau $CaCO_3$, după felul gradelor exprimate.

Duritatea apelor în natură variază în limite largi: astfel, apa de ploaie are duritatea 0,5-15°, apa de rîu 4-14°, iar unele ape calcaroase pot avea duritatea pînă la 60°. Apele cu o duritate peste 30° sînt considerate foarte dure.

Pentru purificarea şi mai înaintată a apei se foloseşte distilarea. Prin distilare se îndepărtează atît suspensiile cît şi substanţele şi gazele dizolvate. Distilarea se opreşte înainte de a se termina complet operaţia, pentru a se împiedica reacţiile secundare atunci cînd apa conţine prin concentrare multă $MgCl_2$, care formează HCl gazos:

$$MgCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2HCl$$

Deşi apa se fierbe, rămîne totuşi cu o cantitate de oxigen de 2 cm^3/ℓ, care corodează ţevile.

Proprietăţi fizice. La temperatura obişnuită, apa pură este lichid fără miros şi gust, în strat subţire este incoloră, iar în strat gros pare colorată în albastru. Se solidifică la 0^oC, cînd se transformă în gheaţă, şi fierbe la 100^oC, trecînd în vapori, la presiunea de 1 at. Variaţia presiunii face ca să varieze aceste puncte. Cînd se transformă în vapori, apa absoarbe căldură (539,1 cal/g), iar cînd se condenseză, cedează această căldură. De aceea, pe timp friguros (cînd ninge sau plouă), temperatura aerului creşte.

Proprietăţi chimice. Apa acţionează asupra multor substanţe simple şi compuse. Atunci cînd reacţionează cu substanţele simple la temperatură obişnuită, un atom de hidrogen din apă formează o substanţă, iar celălalt formează altă substanţă sau se degajă:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

$$Na + H_2O \rightleftharpoons NaOH + 1/2\ H_2$$

Carbonul şi unele metale reacţionează cu apa la temperatură ridicată, fixînd oxigenul:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

$$Ca + H_2O \rightleftharpoons CaO + H_2$$

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

Cu anhidridele ea formează acizi prin reacţie de adiţie:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Tot o adiţie are loc şi cu oxizii bazici, formînd hidroxizi:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

La temperatură obişnuită, deşi disocierea ei este mică, totuşi au loc reacţii importante, cum sînt cele de hidroliză:

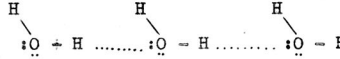
$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$
$$PCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3HCl$$
$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2CO_3$$
$$KCN + H_2O \rightleftharpoons KOH + HCN$$

Legătura de hidrogen

Pentru explicarea particularităţilor apei, ca: densitatea maximă la 4°C, creşterea volumului la îngheţare, valoarea ridicată a căldurii latente de topire etc., s-a admis că moleculele de apă sînt asociate şi că trecerea din starea solidă în lichidă este însoţită de o desfacere a moleculelor între ele, care necesită un plus de căldură faţă de căldura de topire propriu-zisă. Din acelaşi motiv şi căldura latentă de vaporizare are o valoare ridicată.

Practic s-a dovedit că, la 100°C, vapori de apă au masa moleculară 18,31, deci foarte apropiată de aceea corespunzătoare formulei H_2O (18,16). Aceasta dovedeşte că în această stare moleculele apei sînt asociate în mică măsură. În stare lichidă însă, masa moleculară a apei determinată crioscopic şi ebulioscopic este mai mare decît corespunde formulei simple. Aceasta se datoreşte faptului că în apa lichidă se găsesc, pe lîngă molecule simple, şi molecule asociate.

Prin diferite cercetări s-a dedus că atomul de hidrogen, legat covalent de atomul de oxigen, se poate lega cu încă un atom de oxigen, de la altă moleculă, prin o nouă legătură, numită <u>legătură de hidrogen</u> sau <u>punte de hidrogen</u>, datorită atracţiei hidrogenului unei molecule de apă de către oxigenul unei alte molecule, după schema:



Liniile punctate reprezintă legăturile de hidrogen.

În general, legăturile de hidrogen sînt liniare, atomul de hidrogen fiind aşezat între cei doi atomi de oxigen (unul legat prin covalenţă, iar celălalt prin punte de hidrogen). Se admite că legătura de hidrogen se formează datorită sarcinii pozitive a atomului de hidrogen, care, fiind concentrată într-un volum foarte mic, exercită o atracţie asupra electronilor neparticipanţi ai atomului de oxigen. Legătura de hidrogen este cu mult mai slabă decît legătura covalentă; de aceea, atomul de hidrogen care formează puntea este mult mai slab legat de unul din atomii de oxigen decît de celălalt. De aceea, legăturile de hidrogen se desfac uşor. Legături de hidrogen se pot forma numai între acele molecule care au momentul de dipol mare şi la care atomii ce trebuie să se lege de atomul de hidrogen au raze mici, cum sînt atomii de F, O, N. De aceea se pot asocia, formînd legături de hidrogen, molecule de: apă sau HF, dar nu molecule de HCl.

Apa grea

Ca şi hidrogenul, deuteriul formează o serie de compuşi, cum ar fi: acidul clorhidric greu (DCl), amoniacul greu(ND_3), acidul cianhidric greu (DCN) şi apa grea D_2O, care este cea mai importantă.

Tabela 12

Constante fizice	H_2O	D_2O
Masa moleculară	18	20
Punctul de fierbere(°C)	100	101,42
Punctul de îngheţare(°C)	0	3,82
Densitatea la 20°C	0,9982	1,1056

Apa grea (oxidul de deuteriu) se găseşte în apa de ocean şi de rîu în proporţie de circa 0,003%. Apa grea se obţine prin electroliza apei tratate cu puţin hidroxid de sodiu. Constantele fizice ale apei grele sînt diferite de ale apei obişnuite (tabela 12). Apa grea nu este toxică, dar se deosebeşte

Fasc. Io cda 9918/1966

din punct de vedere biochimic de apa obişnuită. Ea reduce reacţiile biochimice, provocînd tulburări vitale şi chiar moartea organismelor. Astfel, mormolocii şi peştii mor cînd apa în care trăiesc conţine o concentraţie mare de apă grea. Reacţiile chimice au loc mai lent în apa grea, iar solubilitatea sărurilor este mai scăzută. Nu favorizează germinarea şi nici creşterea plantelor. Apa grea este folosită ca încetinitor al reacţiilor din reactoarele nucleare.

Prin introducerea în apă grea a compuşilor ce conţin hidrogen, acesta înlocuieşte deuteriul din apa grea. De exemplu:

$$D_2O + HCl = HOD + DCl$$

Astfel s-a înlocuit hidrogenul din molecula acizilor halogenaţi, NH_3, H_2O_2, apoi hidrogenul grupelor oxidril din compuşii organici (alcooli, fenoli etc.). Aceste reacţii de dublu schimb cu apa grea au folosit la stabilirea naturii legăturii atomilor de hidrogen în diferite molecule. De asemenea s-au lămurit unele mecanisme de reacţii, precum şi unele probleme de biologie.

Apa oxigenată

Se găseşte în cantităţi mici în păturile joase ale atmosferei şi de aceea precipitaţiile atmosferice conţin apă oxigenată.

Apa oxigenată se poate forma prin acţiunea hidrogenului atomic asupra oxigenului molecular (nu invers, deoarece oxigenul atomic ar forma ozon care ar descompune H_2O_2). Aceasta se poate realiza în suflătorul oxihidric, răcind brusc flacăra pe un bloc de gheaţă. În apa rezultată prin topirea gheţii se poate identifica H_2O_2 cu sulfat de titan.

Preparare. Apa oxigenată se poate prepara prin două procedee:

- din peroxizi; după acest procedeu se obţine prin acţiunea apei sau acizilor diluaţi asupra Na_2O_2 sau BaO_2:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$$
$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$
$$BaO_2 + 2H_2O = H_2O_2 + Ba(OH)_2$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$$

Apa oxigenată astfel obţinută este diluată şi conţine urme de acid antrenat. Ea se purifică prin distilare în vid;

- pe cale electrochimică; din considerente economice, procedeul din peroxizi se foloseşte tot mai rar, întrucît aceştia se obţin greu. Industrial, se foloseşte procedeul electrochimic prin două variante: a) electroliza soluţiilor de H_2SO_4 50% ; b) electroliza $KHSO_4$.

Soluţia acidă trece continuu printr-un electrolizor, cu catod de plumb şi anod din platină. Spaţiul anodic este separat de cel catodic printr-o diafragmă. Reacţiile care au loc sînt:

la catod (-) $2H^+ + 2\,e^- = H_2$

la anod (+) $2HSO_4^- - 2\,e^- = H_2S_2O_8$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + H_2SO_4$$

Procedeul este continuu, iar H_2SO_4 rezultat din hidroliză este reciclat. Prin rectificare sub presiune redusă, acidul este reţinut şi se obţine H_2O_2 pură.

Azi se tinde a se obţine întîi peroxidisulfatul de potasiu, mai puţin solubil (prin electroliza $KHSO_4$), sau peroxidisulfatul de amoniu, care se obţine în cantitate mai mare decît acidul liber:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$

la catod (-) $2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2$

la anod (+) $K_2S_2O_8 + 2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + 2KHSO_4$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5 \xrightarrow{H_2O} H_2O_2 + H_2SO_4$$

Acidul sulfuric şi $KHSO_4$ rezultaţi sînt reciclaţi. Soluţia de H_2O_2 de 30% este numită perhidrol. Pentru scopuri tehnice se poate fabrica H_2O_2 pînă la o concentraţie de 60%.

Proprietăţi fizice. Lichid incolor, vîscos, cu greutate specifică 1,46. Prin răcire la -0,5°C se solidifică în cristale albe, solubile în apă în orice proporţii, cu care formează un hidrat $H_2O_2 \cdot 2H_2O$. Este solubilă, de asemenea, în alcool şi eter. Are constantă dielectrică ceva mai mare decît a apei şi manifestă faţă de săruri o putere de dizolvare şi ionizare asemănătoare apei.

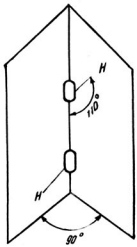


Fig.30

Prin determinări fizice s-a stabilit că molecula H_2O_2 nu este plană. Legăturile O-H formează cu legătura O-O unghiuri de 110° şi sînt situate în două planuri, care fac între ele un unghi de 90° (fig.30).

Legătura O-O este covalentă, iar legăturile O-H sînt polare. Polaritatea moleculei de H_2O_2 este superioară celei de apă. Datorită caracterului polar al acestor legături sub influenţa moleculelor polare ale apei, H_2O_2 poate pune în libertate ioni de hidroniu:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + HO_2^-$$

Constanta de disociere este foarte mică ($K = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$).

Proprietăţi chimice. În stare pură, H_2O_2 se descompune în apă şi oxigen, cu dezvoltare mare de căldură:

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2 + 21{,}7\ kcal.$$

Reacţia, fiind exotermă, tinde să se accelereze de la sine, putînd deveni explozivă, dacă H_2O_2 este concentrată. Descompunerea este accelerată de lumină, căldură şi de prezenţa sub-

stanţelor cu acţiune catalitică (Fe^{3+} şi Al^{3+}, metale fin divizate, Pt, Au, Ag, sub formă coloidală, MnO_2, praf de cărbune), precum şi de unele enzime. Este de asemenea descompusă de alcalii din sticla obişnuită, de aceea ea se păstrează în sticle parafinate în interior, la întuneric şi la rece. Soluţiile apoase de H_2O_2 sînt mai stabile. Sînt şi substanţe (ca: H_2SO_4, H_3PO_4, acid uric, acid barbituric, Na_3PO_4, acid salicilic) care adăugate apei oxigenate o stabilizează.

Apa oxigenată avînd caracter acid ceva mai puternic decît apa (pH = 6) poate forma săruri de forma: $NaHO_2$, KHO_2, de asemenea Na_2O_2 şi BaO_2, care sînt peroxizi.

Deoarece H_2O_2 se poate descompune, punînd în libertate oxigen atomic după ecuaţia:

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2,$$

ea este un puternic oxidant:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

$$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$$

$$H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + H_2O$$

$$2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$$

Sub acţiunea unor oxidanţi mai energici, se comportă ca reducător. Aceasta se explică astfel:

$$H_2O_2 = O_2 + 2H$$

Hidrogenii sînt cedaţi oxidantului mai energic, pentru a forma cu oxigenul acestuia apă, iar oxigenul apei oxigenate se degajă sub formă moleculară:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Întrebuinţări. Este folosită ca oxidant, dezinfectant şi decolorant al părului, paielor, penelor, fildeşului, lînii, mătăsii, blănurilor, fibrelor textile, cleiului, grăsimilor şi uleiurilor. Decolorarea cu H_2O_2 are avantajul asupra aceleia cu clor, deoarece, pe lîngă o acţiune mai rapidă şi mai eficace, atacă mai puţin fibra. În medicină este folosită soluţia 3% ca dezinfectant şi antiseptic, la spălarea rănilor, gargară etc. Datorită acţiunii germicide este folosită la conservarea alimentelor, ca: unt, lapte, bere. În pictură se întrebuinţează pentru reîmprospătarea tablourilor. Culoarea albă a carbonatului de plumb, devenită neagră din cauza formării PbS, este regenerată prin spălare cu H_2O_2. Este folosită de asemenea pentru prepararea altor decoloranţi, ca: peroxiboratul de sodiu ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) sau a perboraxului ($Na_4B_4O_7 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O$) necesar în industria textilă. În amestec cu metanol, poate folosi drept carburant pentru avioane cu reacţie.

5. OXIZI SI PEROXIZI

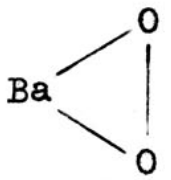
Oxizii sînt substanţele compuse care conţin în molecula lor atomi de oxigen şi atomi de alte elemente. Se deosebesc două tipuri de oxizi: oxizi obişnuiţi şi peroxizi.

În molecula oxizilor obişnuiţi, atomul de oxigen este legat cu ambele lui valenţe de alt element; principial pot fi consideraţi derivaţi ai apei, prin faptul că cei doi atomi de hidrogen ai apei pot fi înlocuiţi cu cantităţi echivalente de alţi atomi:

apă oxid de sodiu oxid de clor oxid de bariu

Moleculele peroxizilor conţin doi atomi de oxigen legaţi direct între ei cu o valenţă, iar cu cealaltă valenţă, de un

alt element. Gruparea - O - O - se numeşte peroxo (peroxidică) şi este caracteristică apei oxigenate. De altfel, peroxizii nu sînt oxizi în adevăratul sens chimic, ci săruri ale H_2O_2, care poate fi considerată drept un acid foarte slab. Ca dovadă, cînd se tratează un peroxid cu un acid rezultă apă oxigenată şi sarea acidului respectiv:



$$+ H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$$

Peroxizii sînt destul de stabili chiar la încălzire. Încălziţi în prezenţa substanţelor oxidabile, ei cedează oxigenul lor chiar şi substanţelor greu oxidabile. De aceea, ei se întrebuinţează la dezagregarea minereurilor prin topituri alcaline oxidante, de exemplu, la oxidarea minereurilor de crom, trecîndu-i în cromaţi solubili.

Capitolul 12

GRUPA A VII-a PRINCIPALA

În grupa a VII-a principală a sistemului periodic sînt cuprinse elementele: fluor, clor, brom, iod şi astatiniu. Numele acestuia din urmă vine de la cuvîntul grec astat(instabil). Ele formează o familie naturală de elemente, denumite halogeni (halos = sare şi genao = a produce).

Structura identică a stratului electronic exterior al atomilor determină o asemănare foarte mare între halogeni şi între compuşii lor, totuşi primul şi ultimul (chiar şi iodul) au unele proprietăţi specifice.

Proprietăţi fizice. Starea de agregare se schimbă o dată cu creşterea masei atomice: fluorul şi clorul gaz, bromul lichid, iodul şi astatiniul solide (tabela 13). Bromul şi iodul emit uşor vapori la temperatura obişnuită.

Culoarea se intensifică cu creşterea lui Z : fluorul slab verzui, clorul galben-verzui, bromul roşu-brum, iodul violet.

Densitatea, punctul de topire şi de fierbere, volumul şi raza atomică cresc de la fluor la iod.

Mirosul halogenilor este puternic iritant, atacă căile respiratorii, mucoasele şi chiar epiderma, acţiune care scade de la fluor la iod.

Solubilitatea în apă a halogenilor este mică şi scade cu creşterea lui Z. Bromul şi iodul sînt mai solubili în solvenţi organici şi soluţii de bromuri şi ioduri alcaline, cînd se formează ionul $[X_3]^-$, unde X = Br, J.

Molecula halogenilor în stare gazoasă este biatomică, de natură covalentă şi foarte stabilă. Stabilitatea scade cu creşterea lui Z.

Tabela 13

Nr. atomic	Simbolul elementului	Starea de agregare	Culoarea	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire °C	Punct de fierbere °C	Repartizarea pe straturi						Valenţă
								K	L	M	N	O	P	
9	F	gaz	slab verzui	19,00	1,108	- 223	- 187,9	2	7					1
17	Cl	gaz	galben-verzui	35,457	1,57	- 102,4	- 34,0	2	8	7				1; 3; 4; 5; 6
35	Br	lichid	roşu-brun	79,116	3,14	-7,3	+58,8	2	8	18	7			1; 3; 5
53	J	solid	cenuşiu-violet	126,91	4,942	113,7	184,5	2	8	18	18	7		1; 3; 5; 7
85	At	—	—	210	—	—	—	2	8	18	32	18	7	-

Exceptînd fluorul, restul halogenilor formează mai mulţi izotopi, al căror număr creşte cu Z.

Proprietăţi chimice. Atomii halogenilor avînd 7 electroni de valenţă îşi pot completa octetul prin ionizare sau prin formarea de legături covalente.

Prin ionizare. Aceasta se face datorită tendinţei de a accepta un electron ($X + 1e^- \longrightarrow X^-$), devenind ioni monovalenţi negativi, tendinţă justificată de poziţia lor în sistem imediat înaintea gazelor rare.

Acceptarea electronului se face cu degajare de căldură, şi de aceea compuşii lor ionici sînt în general stabili. Afinitatea pentru electron scade de la F la J.

Ca o consecinţă a afinităţii pentru electroni, fiecare halogen deplasează din combinaţii halogenii aşezaţi sub el în sistemul periodic şi este deplasat de halogenii aşezaţi deasupra lui.

Completîndu-şi octetul prin cîştigarea unui electron, halogenii manifestă caracter oxidant, care scade de la fluor la iod.

Prin formare de legături covalente. În stare normală, atomii halogenilor, avînd numai un electron necuplat, vor putea

forma o singură covalenţă normală. Prin activarea atomilor ei pot forma şi compuşi tri-, penta- şi heptacovalenţi, excep - tînd fluorul, datorită unor tranziţii unielectronice p → d sau s → d. Astfel de compuşi se formează la combinarea halogenilor între ei. O dată format octetul, halogenii, cu ajutorul celor 6 electroni neparticipanţi, pot forma 3 legături coordinative.

Astfel, oxizii şi oxoacizii halogenilor sînt exemple tipice de compuşi cu covalenţe normale şi coordinative.

Cu hidrogenul, halogenii formează compuşi de forma HX, substanţe gazoase, incolore, cu miros înţepător şi gust acru. Căldura de formare a acestora este exotermă şi scade, ca şi stabilitatea lor termică, de la HF la HJ. Caracterul acid şi reducător creşte de la HF la HJ.

Cu oxigenul se combină indirect, formînd compuşi în care halogenii funcţionează cu valenţe electropozitive variabile de la +1 la +7. Sînt compuşi endotermici, deci instabili, proprietate care explică caracterul lor puternic oxidant.

Caracterul electronegativ al halogenilor scade cu creşterea razei atomice de la fluor la iod, fapt dovedit prin:

a) scăderea afinităţii faţă de electron de la fluor la iod;

b) scăderea afinităţii faţă de hidrogen de la fluor la iod;

c) existenţa cationului J^{3+}.

Halogenii, exceptînd fluorul, reacţionează cu apa după schema:

$$X_2 + HOH \rightleftharpoons HOX + HX$$

Fluorul, reacţionînd cel mai energic, formează:

$$F_2 + HOH \rightleftharpoons 2HF + 1/2\ O_2$$

Datorită caracterului puternic electronegativ, halogenii se găsesc în natură numai sub formă de compuşi, în care ei (cu rare excepţii) sînt sub formă de ioni negativi; de aceea, metodele de obţinere a lor se bazează pe oxidarea ionilor

lor, care se realizează fie cu ajutorul oxidanţilor, fie electrolitic, conform schemelor:

$$2X^- + 1/2\ O_2 = X_2 + O^{2-}$$

$$2X^- - 2\ e^- = X_2$$

Astfel, o metodă generală este tratarea halogenurilor cu H_2SO_4, în prezenţă de oxidanţi:

$$2NaCl + 3H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

Metoda se rezumă de fapt la oxidarea acidului halogenat format în primă fază:

$$2HCl + 1/2\ O_2 = Cl_2 + H_2O$$

Excepţie face fluorul, întrucît legătura F-H este mai puternică în HF, decît legătura O-H în apă. De aceea, F_2 se obţine prin oxidare electrolitică.

Prin electroliză, halogenii se obţin din soluţii apoase sau topituri de halogenuri.

O altă metodă de preparare se bazează pe proprietatea halogenilor cu afinitate mai mare pentru electroni de a scoate din compuşii halogenaţi pe cei cu afinitate mai mică pentru electroni.

1. FLUORUL

Starea naturală. Fluorul se găseşte în natură numai sub formă de compuşi, în fluorină (CaF_2), criolită ($Na_3[AlF_6]$), fluoroapatită ($2Ca_3(PO_4)_2CaF_2$) şi în unele ape minerale. Din minereuri, fluorul ajunge în sol şi apoi, prin intermediul plantelor, în corpul uman şi animal, acumulîndu-se în oase, dinţi, unghii şi păr sub formă de fluoroapatită.

Preparare. Întrucît în ionii de fluor electronul este legat foarte puternic, eliminarea electronului se face exclusiv prin oxidare electrolitică ($2F^- + 2e^- = F_2$). Atacînd apa şi sticla, prepararea lui a întîmpinat greutăţi tehnice. A fost obţinut prima dată de Moissan în 1886, prin electroliza HF anhidru lichefiat, în care a dizolvat KF pentru a mări conductibilitatea acidului. Se evită prezenţa apei, deoarece el descompune apa, refăcînd HF, cu punere în libertate de oxigen. Electroliza s-a făcut în vase de platină şi cu electrozi de platină.

Azi, fluorul se prepară prin electroliza topiturii de fluorură acidă de potasiu KHF_2, la 250°C, în electrolizor de: Cu, Ag, Mg, Ni sau grafit cu electrozi de grafit, iar dopurile electrolizorului sînt din fluorină sau criolit.

Proprietăţi fizice. Gaz galben-deschis cînd este privit în strat gros, cu miros pătrunzător şi iritant. Molecula sa este biatomică şi disociază greu chiar la temperatură ridicată. Se lichefiază la -187,9°C şi se solidifică la -223°C, cînd are o culoare galbenă.

Proprietăţi chimice. Fluorul este cel mai reactiv element cunoscut şi, spre deosebire de ceilalţi halogeni, funcţionează numai ca monovalent negativ. Electronegativitatea lui se explică prin aceea că, avînd rază atomică mică, manifestă o puternică tendinţă de a accepta un electron. Astfel, se combină direct cu toate elementele, exceptînd oxigenul şi azotul. Cu acestea din urmă se combină indirect, întrucît şi ele au caracter nemetalic pronunţat.

Cu hidrogenul se combină la rece şi întuneric cu violenţă. Reacţia este însoţită de degajare de căldură şi lumină şi poate avea loc chiar la -252°C, cînd hidrogenul este lichid şi fluorul solid:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 128 \text{ kcal.}$$

Cu gazele rare reacţionează formînd diferiţi compuşi. Se combină, de asemenea, la temperatura obişnuită cu Br, J, P, As, Sb, C, Si, B şi aproape cu toate metalele, formînd fluoruri,

reacţiile fiind însoţite de aprinderi sau explozii. Metale ca Au, Pt sînt atacate de fluor la cald.

Cu oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează la temperatura obişnuită cu explozie:

$$Na_2O + F_2 = 2NaF + 1/2\ O_2$$
$$CaO + F_2 = CaF_2 + 1/2\ O_2$$

Cu oxizii celorlalte metale reacţionează la cald:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

Fluorul scoate ceilalţi halogeni din acizii şi sărurile lor:

$$2HCl + F_2 = Cl_2 + 2HF$$
$$2NaBr + F_2 = Br_2 + 2NaF$$

Din cauza tendinţei de a se combina cu hidrogenul, îl scoate din substanţele ce-l conţin, formînd HF; de aceea, el descompune apa, punînd oxigen în libertate.

Substanţele organice, ca: alcool, eter, benzină, se aprind cînd vin în contact cu fluorul. Produce iritaţii ale căilor respiratorii şi răni ale pielii, care se vindecă greu, de aceea manipularea lui este periculoasă.

Întrebuinţări. Este folosit în scopuri ştiinţifice, iar industrial, la obţinerea derivaţilor fluoruraţi, folosiţi ca agenţi frigorigeni, dizolvanţi, lubrifianţi etc.

Combinaţiile fluorului

Acidul fluorhidric HF nu se găseşte liber în natură.

Preparare. Se poate obţine din elemente, dar mai ales prin acţiunea H_2SO_4 concentrat asupra CaF_2:

$$H_2SO_4 + CaF_2 = 2HF + CaSO_4$$

HF rezultat distilă la încălzire; aceasta se face în laborator, în vase de platină, iar în industrie, în cuptoare din metal sau oţel. Piesele pentru conducerea şi răcirea lui se fac din plumb. HF gazos rezultat este separat întîi de impurităţile antrenate şi de picăturile de H_2SO_4, apoi este trecut în turnuri de absorbţie din plumb, umplute cu cocs, unde stropirea se face cu HF diluat şi apă, obţinîndu-se soluţie de HF de 12-18%.

Dacă se urmăreşte o purificare înaintată, se transformă HF în KHF_2, care după uscare la 120°C se încălzeşte în vase de platină la 350-450°C:

$$KHF_2 \rightleftharpoons HF + KF$$

Acidul astfel obţinut este anhidru şi pur. Se păstrează în vase de plumb, ebonită, parafină sau material plastic, deoarece el atacă sticla.

Proprietăţi fizice. Sub 19,5°C este lichid incolor, uşor mobil, fără culoare. Peste 19,5°C este gazos, fumegă în aer şi are miros înăbuşitor. Se solidifică la -83,1°C.

Masa moleculară a HF, atît în stare gazoasă cît şi în stare lichidă şi solidă, este mai mare decît ar corespunde formulei HF, deoarece moleculele sînt asociate. Gradul de asociere (n=2-6) scade cu creşterea temperaturii şi numai la 90°C este monomolecular.

Legătura între molecule se face prin punţi de hidrogen:

$$\cdots H - F \cdots H - F \cdots H - F \cdots$$

Acidul fluorhidric este foarte solubil în apă, însă soluţiile au caracter slab acid, din cauza gradului de disociere scăzut:

$$2HF + HOH \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HF_2]^-$$

Ionii complecşi $[HF_2]^-$ se formează prin adiţia la molecule nedisociate a ionilor F^-, rezultaţi din disocierea în mică măsură a HF:

$$HF + F^- = [HF_2]^-$$

Proprietăţi chimice. Fiind combinaţie chimică homeopolară, proprietăţile lui chimice depind de prezenţa sau absenţa apei. Cînd este complet anhidru, nu reacţionează cu majoritatea metalelor şi nici cu oxizii acestora decît la temperaturi ridicate. În prezenţa apei atacă majoritatea metalelor şi oxizii lor. Unele metale, ca: Au, Pt, Pb, devin pasive faţă de HF, datorită peliculei de fluorură care se formează la suprafaţa metalului şi care întrerupe contactul dintre acid şi metal. Importanţă practică are reacţia HF asupra SiO_2, cu formarea SiF_4 volatile:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Reacţia aceasta explică acţiunea HF asupra silicaţilor şi în special asupra sticlei. Bazat pe această însuşire, el se foloseşte la gravarea sticlei. Soluţiile ce se găsesc în comerţ conţin 40% HF (d = 1,13); HF gazos atacă puternic căile respiratorii. În soluţie are acţiune caustică asupra pielii şi mucoaselor, producînd răni dureroase, care se transformă în ulceraţii greu de vindecat. Provoacă căderea unghiilor şi a dinţilor; ca şi fluorurile, dă naştere la intoxicaţii cronice în urma inspirării vaporilor sau a prafului de fluoruri. Ca prim-ajutor se administrează soluţie de $CaCl_2$ 2%, iar rănile se spală cu apă rece şi se ung cu pastă de MgO în glicerină.

Întrebuinţări. Se foloseşte la gravarea sticlei. Pentru gravare transparentă se foloseşte soluţie de HF, iar pentru gravare mată se foloseşte HF gazos; în metalurgie, pentru curăţirea de nisip a pieselor turnate din fontă; la obţinerea AlF_3 şi criolitei pentru industria aluminiului; drept catalizator la obţinerea benzinelor de calitate superioară, la obţinerea freonilor pentru aparatele frigorifere, la sintezele unor coloranţi, lubrefianţi şi mase plastice. La obţinerea unor antidăunători necesari în agricultură, la fabricarea hîrtiei de filtru cantitative şi pentru dezagregarea silicaţilor.

Sărurile acidului fluorhidric. Sărurile HF (fluorurile) sînt în majoritate insolubile în apă, exceptînd AgF, care este mai solubilă. Toate fluorurile sînt toxice.

Fluorura de amoniu NH_4F se foloseşte ca antiseptic, iar fluorura acidă de amoniu NH_4HF_2 se foloseşte la gravarea sticlei.

Fluorura de sodiu NaF este cristalină, incoloră; se dizolvă greu în apă. Este întrebuinţată în industria sticlei, a emailurilor şi a aluminiului, ca antidăunător în agricultură, la oprirea fermentării zemurilor în tăbăcărie, ca dezinfectant.

Fluorura de calciu CaF_2 se foloseşte la obţinerea HF şi ca fondant în industria materialelor de construcţii. De asemenea se foloseşte în metalurgie.

Fluorura de zinc ZnF_2, avînd proprietăţi antiseptice, se foloseşte la impregnarea lemnului, protejîndu-l împotriva putrezirii.

Fluorura de aluminiu $AlF_3 \cdot 3H_2O$ se foloseşte în industria sticlei, emailului şi a aluminiului.

Se cunosc de asemenea o serie de fluoruri complexe, numite fluosilicaţi, corespunzătoare acidului $H_2[SiF_6]$, care se obţin din acid fluorhidric şi tetrafluorură de siliciu:

$$2HF + SiF_4 \rightleftharpoons H_2[SiF_6]$$

Fluosilicatul de amoniu $(NH_4)_2[SiF_6]$ este folosit la obţinerea funinginei albe (care nu este altceva decît acid silicic amorf), necesară industriei cauciucului, dîndu-i acestuia calităţi superioare.

Fluosilicatul de sodiu $Na_2[SiF_6]$ se foloseşte la obţinerea emailurilor, chiturilor antiacide, ca insecticid şi material hidrofob.

Fluosilicaţii de calciu şi de magneziu se folosesc ca fondanţi, iar cei de potasiu şi bariu, în laborator.

Combinaţii oxigenate ale fluorului. Fluorul formează indirect cu oxigenul doi oxizi, monoxidul şi bioxidul de fluor, dar nu formează nici un acid oxigenat şi deci nici săruri.

Monoxidul de fluor F_2O se obţine prin acţiunea fluorului asupra unei soluţii de NaOH 2%:

$$2F_2 + 2NaOH = F_2O + 2NaF + H_2O$$

Este gaz incolor, foarte toxic, puţin solubil în apă, iar soluţia obţinută are caracter puternic oxidant:

$$F_2O + 4KJ = 2J_2 + K_2O + 2KF$$

Bioxidul de fluor F_2O_2 se obţine sub formă de cristale roşii portocalii, prin acţiunea descărcărilor electrice obscure, asupra amestecului de F_2 şi O_2, aflat la temperatură şi presiune scăzută.

2. CLORUL

A fost descoperit de Scheele, în 1774. Numele de clor i-a fost dat de Gay-Lussac de la cuvîntul grec chloros (galben-verzui).

Stare naturală. Clorul se găseşte liber în natură, ca urme în gazele vulcanice. Combinat se găseşte sub formă de NaCl, KCl sau carnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Apa mărilor conţine circa 3% NaCl, iar lacurile sărate conţin pînă la 26%.

Preparare. Metode de laborator. Acestea se bazează pe oxidarea HCl cu diferiţi oxidanţi:

a) $4HCl + MnO_2 = MnCl_4 + 2H_2O$

$MnCl_4 = Cl_2 + MnCl_2$

b) $CaOCl_2 + 2HCl = Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$

c) $KMnO_4 + 8HCl = 5/2\ Cl_2 + KCl + MnCl_2 + 4\ H_2O$

d) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Cl_2 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$

e) $KClO_3 + HCl = HClO_3 + KCl$

$HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$

Metode industriale. Industrial se obţine prin electroliza soluţiilor de NaCl, obţinîndu-se concomitent NaOH în baie, H_2 la catod şi Cl_2 la anod. Clorul, avînd o oarecare solubilitate în apă, se va degaja numai cînd soluţia de NaCl din jurul anodului va fi saturată în clor. Hidrogenul, avînd o solubilitate mică, părăseşte soluţia. În acest fel, în soluţie rămîne clor dizolvat la anod şi NaOH la catod. Din cauza curenţilor ce se nasc în soluţie, aceste produse se amestecă şi reacţionează între ele, formînd NaClO la rece sau $NaClO_3$ la cald:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$$

$$3Cl_2 + 6NaOH = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

Pentru a împiedica aceste reacţii secundare, se separă spaţiul anodic de cel catodic. În acest scop se folosesc procedeele: cu diafragmă, cu clopot sau cu catod de mercur. Procedeul cu diafragma este cel mai folosit, deoarece clorul obţinut este aproape pur (98%) şi uşor de lichefiat. Diafragma se face din ciment poros, azbest sau silice poroasă (fig.31), catodul din fier, iar anodul din grafit sau magnetită. Soluţia din spaţiul catodic se schimbă cînd concentraţia în NaOH atinge 8%. Clorul se usucă şi se introduce sub presiune în cilindri de oţel. Uneori se lichefiază şi se dă în consum ca atare. La fel se face electroliza NaCl topite: clorul se degajă la anod, iar la catod sodiul metalic se fixează prin amalgamare sau se adună la suprafaţa topiturii.

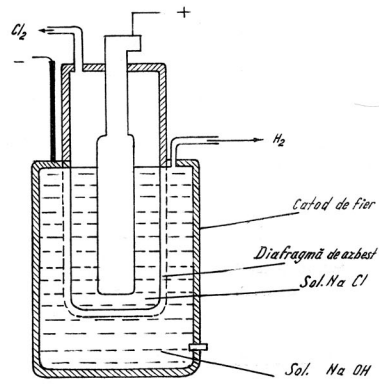


Fig.31

În afară de procedeul electrochimic, se mai foloseşte şi procedeul chimic de oxidare a HCl, care se realizează fie direct cu aer, fie cu oxigen, la 450°C şi catalizator de $CuCl_2$:

$$2HCl + 1/2\ O_2 = Cl_2 + H_2O$$

Proprietăţi fizice. Gaz galben-verzui, cu miros sufocant şi iritant. Inspirat în cantitate ceva mai mare, atacă şi iritată căile respiratorii, producînd tuse şi chiar edeme pulmonare, cu hemoptizii. Simptomele intoxicării cu clor se manifestă prin apariţia unei tuse dureroase, lăcrimarea ochilor, colorarea pielii, slăbire generală şi chiar hemoptizii. În caz de intoxicare se recomandă repaus absolut, inhalaţii de oxigen sau vapori de alcool, după gravitatea cazului. Clorul, pătrunzînd în organism, prin căile respiratorii, se combină cu hidrogenul din apa celulelor, punînd în libertate oxigen, care acţionează foarte energic asupra ţesuturilor. Concomitent, HCl rezultat atacă şi el organismul.

La manipularea clorului, lucrătorii vor avea măşti izolante, cu rezervoare de oxigen.

Clorul este de 2,5 ori mai greu ca aerul. Se lichefiază la 20°C şi 6,6 at. Lichefiat, este lichid uleios, de culoare verde. La -102,4°C se solidifică într-o masă de culoare galbenă. Clorul se dizolvă în apă, astfel la 20°C un volum de apă dizolvă 2-3 volume clor, formînd apă de clor, instabilă la lumină. Din această soluţie, răcită la +8°C, se separă un hidrat al clorului ($Cl_2 \cdot 8H_2O$), sub formă de cristale incolore sau slab gălbui. Molecula de clor biatomică începe să disocieze pe la 1 200°C.

Proprietăţi chimice. Clorul este mai puţin reactiv decît fluorul, fiind scos de acesta din combinaţii:

$$F_2 + 2Cl^- = Cl_2 + 2F^-$$

Se combină direct aproape cu toate elementele, afară de O_2, N_2, C şi Ir, cu care se combină indirect. Nu reacţionează cu gazele rare.

Clorul se uneşte direct cu hidrogenul; el arde în hidrogen şi, invers, hidrogenul arde în clor. Reacţia poate avea loc prin aprindere sau sub influenţa luminii solare (reacţie fotochimică), cu dezvoltare mare de căldură:

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

Un amestec echimolecular de hidrogen şi clor la temperatura obişnuită, expus luminii solare, se combină cu explozie(clor detonant). Reacţia care stă la baza formării HCl prin sinteză se explică astfel: cînd o cuantă de lumină acţionează asupra amestecului de clor şi hidrogen, sensibilizează molecula de clor, produce ruperea legăturii covalente dintre cei doi atomi de clor din moleculă şi formează doi atomi de clor **liberi.** Atomii liberi, fiind foarte reactivi, caută să se stabilizeze, extrăgînd un atom de hidrogen din molecula acestuia, rezultînd un mol de HCl şi un atom de hidrogen liber, care la rîndul lui intră în reacţie cu o altă moleculă de clor, căreia îi extrage un atom, rezultînd HCl şi un alt atom de clor liber:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$$
$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

Acest ultim atom continuă mai departe reacţia şi, în modul acesta (prin intermediul atomilor liberi de clor şi hidrogen), se produce o <u>reacţie înlănţuită.</u> Deci o singură cuantă de lumină absorbită iniţiază propagarea unui număr foarte mare de reacţii (la sinteza HCl în condiţii speciale pot avea loc cîteva milioane de reacţii de propagare). Teoretic, lanţul de reacţii ar trebui să fie neîntrerupt, pînă ce toate moleculele din amestec au reacţionat. Practic însă, aceste lanţuri sînt întrerupte din diferite cauze, cum ar fi prezenţa unor atomi străini ce pot reacţiona cu atomii liberi, formînd molecule stabile. Astfel, dacă în amestecul de clor şi hidrogen se găseşte oxigen, acesta se combină uşor cu atomii li-

beri de hidrogen şi de clor, îi scoate din reacţie (rol inhibitor), întrerupînd lanţul reacţiei. La fel, lanţul se poate întrerupe dacă atomii liberi se lovesc de un perete. Ei fiind reţinuţi acolo un timp, alţi atomi liberi folosiţi ulterior se lovesc în ei, se combină şi formează din nou molecule. Din aceste cauze, lungimea lanţului de reacţii este mai mică şi, pentru ca tot amestecul să reacţioneze, este necesară o altă cantitate de energie. Aşa că la reacţiile înlănţuite se deosebesc: reacţia de iniţiere, reacţia de propagare şi reacţia de întrerupere a lanţului. Reacţiile înlănţuite sînt frecvente şi au rol important în multe procese chimice.

Datorită marii afinităţi pentru hidrogen, clorul poate lua hidrogenul din combinaţiile acestuia, dînd compuşi de substituţie:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2} HCl + CH_3Cl \xrightarrow{+Cl_2} HCl + CH_2Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2} HCl + CHCl_3 \longrightarrow HCl + CCl_4$$

Uneori, clorul scoate hidrogenul din substanţa organică, punînd în libertate carbonul acesteia, în loc să formeze derivaţi halogenaţi, întrucît clorul nu se combină direct cu carbonul; astfel, terebentina în contact cu clorul se aprinde şi arde cu flacără fumegîndă:

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl$$

Tot aşa, gazul de iluminat sau o lumînare ard în clor cu fum mult.

Clorul se uneşte chiar şi cu hidrogenul substanţelor anorganice:

$$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$$

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl$$

$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl$$

$$AsH_3 + 3Cl_2 = AsCl_3 + 3HCl$$

$$SiH_4 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 4HCl$$

El înlocuieşte bromul şi iodul din combinaţiile lor:

$$2KBr + Cl_2 = Br_2 + 2KCl$$
$$2KJ + Cl_2 = J_2 + 2KCl$$

Clorul se aprinde în amoniac formînd NH_4Cl:

$$3Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2$$

Sulful, fosforul, arsenul, antimoniu se aprind în clor, formînd clorurile respective. Cu compuşii nesaturaţi (CO, SO_2, etenă), clorul formează, prin reacţii de adiţie, compuşii respectivi saturaţi $COCl_2$ (fosgen), SO_2Cl_2 (clorură de tionil), dicloretanul.

Clorul se dizolvă parţial în apă, formînd HClO:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Acidul hipocloros se descompune cu timpul în O_2 şi HCl:

$$HClO = 1/2\ O_2 + HCl$$

Reacţia este accelerată de lumină, de aceea apa de clor trebuie păstrată în sticle colorate. Pe baza acestei reacţii se explică acţiunea decolorantă şi dezinfectantă a apei de clor. Colorantul organic este oxidat de oxigenul în stare născîndă, decolorîndu-se, iar microbii patogeni sînt distruşi. Acidul clorhidric, fiind în cantitate mică, nu-i vătămător.

Caracterul propunţat electronegativ explică combinaţiile clorului cu toate metalele. Clorul perfect uscat nu reacţionează cu metalele la temperatura obişnuită; urmele de apă însă catalizează reacţia. Astfel, metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează puternic cu clorul, mai ales în prezenţa urmelor de apă. Staniul este atacat la 150°C de clor uscat, formînd $SnCl_4$, în timp ce fierul nu. În acest fel se recuperează Sn de pe cutiile de conserve. Aşa se explică şi păstrarea clorului lichid în cilindri de oţel.

Metalele care sub formă compactă reacţionează lent sau deloc cu clorul se combină energic cu acesta cînd sînt în sta-

re fin divizată. Astfel, Fe, Cu şi chiar Au în stare fin divizată, încălziţe în prealabil şi introduşe în clor, se aprind, formînd clorurile respective. Antimoniul pulbere reacţionează energic, nefiind nevoie de o prealabilă încălzire. Produşii de reacţie ($SbCl_3$ şi $SbCl_5$) sînt toxici. Metalele alcaline reacţionează cu clorul violent.

Clorul reacţionează cu soluţiile de hidroxizi alcalini, formînd hipoclorit la rece şi clorat la cald.

Importante sînt reacţiile clorului cu substanţele organice, cînd formează produşi de substituţie sau adiţie şi care au aplicaţii tehnice.

Întrebuinţări. Clorul se întrebuinţează la fabricarea acidului clorhidric, hipocloriţilor, clorurilor, tetracloru-rii de siliciu, clorurii de aluminiu, clorurii de metil, clorurii de etil, cloroformului, tetraclorurii de carbon şi altor derivaţi halogenaţi, folosiţi ca insecticide sau dizolvanţi. Multe produse din industria coloranţilor şi a maselor plastice necesită clor pentru obţinerea lor. Se mai utilizează de asemenea la recuperarea staniului şi la obţinerea tetraclorurii de titan (fumigen).

Datorită însuşirii lui oxidante, se foloseşte la albirea celulozei şi a fibrelor textile. Fiind antiseptic şi dezinfectant, se foloseşte la sterilizarea apei potabile, a apei din bazinele de înot şi a apelor reziduale. Din cauza acţiunii lui iritante asupra organismului, a fost folosit în primul război mondial ca gaz de luptă singur sau combinat, ca: fosgen, iperită, cloropicrină etc. Compuşii clorului cu cuprul sînt folosiţi la combaterea unor ciuperci dăunătoare plantelor. O serie de derivaţi organici cloruraţi, ca: DDT-ul, hexacloranul etc., se folosesc ca insecticide şi fungicide.

Combinaţiile clorului

Acidul clorhidric HCl se găseşte atît liber cît şi combinat. Liber se găseşte în cantităţi mici în gazele vulcanice, în sucul gastric (în proporţie de 0,1 - 0,3%), avînd rol

important în digestie şi la distrugerea microbilor patogeni care pătrund în stomac. Combinat, se găseşte sub formă de cloruri.

Preparare. Acidul clorhidric se obţine prin mai multe metode, care cuprind două operaţii: a) prepararea acidului sub formă de gaz şi b) absorbţia lui în apă. În prezent, procedeul industrial cel mai răspîndit este direct din elemente, care tinde să ia locul celorlalte, prezentînd avantajul că foloseşte hidrogenul şi clorul ce rezultă concomitent la electroliza NaCl:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

La încălzire şi lumină, reacţia are loc cu explozie (reacţii înlănţuite). Pentru ca reacţia să aibă loc liniştit, amestecul de gaze se face în momentul arderii lor. Practic, aceasta se realizează arzînd hidrogenul într-o atmosferă de clor sau, invers, într-o sobă de cuarţ verticală, în care pătrund două ţevi concentrice ce formează arzătorul (fig.32). Prin una se

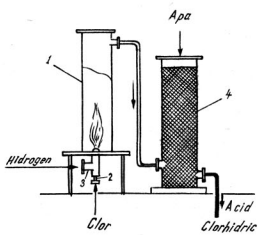


Fig.32

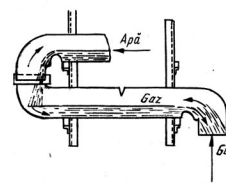


Fig.33

aduce hidrogenul, iar prin cealaltă clorul, ambele sub presiune. Combustia se face în absenţa luminii. Tot în scopul de a se evita exploziile, într-o variantă a procedeului se introduce un amestec de clor şi vapori de apă peste cocs înroşit:

$$2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$$

Reacţia este exotermă, aparatul funcţionînd ca un gazogen. Acidul rezultat trece printr-o serie de vase de absorbţie din cuarţ în formă de S (fig.33), aşezate unul deasupra altuia, formînd un turn în care apa circulă de sus în jos, în contracurent cu gazul. Acidul obţinut prin acest procedeu este de 37-38%, foarte curat, cu d = 1,19. Transportul lui se face în damigene de sticlă, vase din ceramică sau oţel căptuşit cu cauciuc.

Altă metodă folosită în industrie se bazează pe reacţia dintre NaCl şi H_2SO_4, care are loc în două faze:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons HCl + NaHSO_4$$

$$NaHSO_4 + NaCl \rightleftharpoons HCl + Na_2SO_4$$

Procesul are loc în cuptor din material refractar, antiacid. Acidul gazos obţinut este răcit şi purificat de substanţele străine, apoi trecut în vasele de absorbţie (celariuse), confecţionate din ceramică antiacidă. Acidul gazos răcit străbate vasele, întîlnind în contracurent apa, în care el se dizolvă. Gazele, dizolvate în celariuse, intră pe la partea de jos a unui turn de absorbţie plin cu material poros, în care curge apă de la partea superioară, dizolvînd ultimele resturi de HCl.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros înţepător şi gust acru, mai dens decît aerul (d = 1,268). Fiind avid de apă, fumegă în aer, formînd cu vaporii de apă picături fine de ceaţă. Este foarte solubil în apă (la 0°C, 1 l apă dizolvă 503 l HCl gazos). Răcind puternic această soluţie, se separă hidraţi de forma: $HCl \cdot H_2O$; $HCl \cdot 2H_2O$; $HCl \cdot 3H_2O$. Acidul clorhidric se lichefiază la -85°C şi se solidifică la -114,8°C. Soluţiile pure sînt incolore, iar cele tehnice sînt colorate în galben, din cauza conţinutului în fier. În stare anhidră nu conduce curentul electric, legătura între clor şi hidrogen fiind covalentă. În prezenţa apei, legătura devine ionică, şi se creează posibilitatea de a forma ioni. În soluţie, el este un acid tare. Ca şi HF, formează amestec azeotrop, care fierbe la presiune normală la 110°C şi conţine 20,24% HCl.

Proprietăţi chimice. Cu majoritatea metalelor şi oxizilor, uscat nu reacţionează la temperatura obişnuită, ci numai la temperatura ridicată:

$$Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2$$

$$MeO + 2HCl = MeCl_2 + H_2O$$

La fel, este atacat de oxigen:

$$2HCl + {}^1/_2\, O_2 \overset{600^\circ}{\rightleftharpoons} Cl_2 + H_2O$$

Aurul şi platina nu sînt atacate nici la temperaturi ridicate. Soluţiile de HCl atacă însă energic şi chiar la rece toate metalele care sînt în stînga hidrogenului, dezvoltînd hidrogen:

$$2Na + 2HCl = H_2 + 2NaCl$$

$$Ca + 2HCl = H_2 + CaCl_2$$

Metalele din dreapta hidrogenului (Cu, Au, Pt, Hg) nu sînt atacate la rece decît în prezenţa oxigenului şi nu pun hidrogen în libertate:

$$Cu + 2HCl + 1/2\, O_2 = CuCl_2 + H_2O$$

Soluţiile de acid clorhidric reacţionează, de asemenea, cu oxizii metalelor, cu hidroxizii şi sărurile:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$

Cu amoniacul reacţionează, formînd NH_4Cl.

Sărurile lui (clorurile) sînt solide, cristalizate şi, în general, solubile în apă; greu solubilă la rece este $PbCl_2$, iar $AgCl$, $CuCl$, Hg_2Cl_2, $TlCl$ sînt practic insolubile în apă. Reacţia de recunoaştere a HCl şi sărurilor lui este cu $AgNO_3$, cînd formează precipitatul greu solubil de AgCl.

Întrebuinţări. La obţinerea clorurilor (NH_4Cl, $ZnCl_2$), extragerea fosfaţilor din oase, purificarea negrului de fum. În industria maselor plastice, a coloranţilor şi a medicamentelor. În industria metalurgică, la curăţirea tablei de fier înainte de a fi galvanizată, precum şi la curăţirea suprafeţelor metalice, înainte de sudare. În industria textilă şi alimentară, în laboratoare.

Combinaţiile oxigenate ale clorului. Clorul se uneşte indirect cu oxigenul. În combinaţiile cu oxigenul, clorul prezintă valenţele: 1, 3, 4, 5, 6 şi 7, în care legătura este covalentă.

Se cunosc următorii oxizi şi acizi ai clorului: Cl_2O, ClO_2; Cl_2O_6 ; Cl_2O_7 şi HClO ; $HClO_2$; $HClO_3$; $HClO_4$.

Monoxidul de clor Cl_2O se obţine trecînd clor la 0°C peste HgO uscat:

$$2Cl_2 + HgO = Cl_2O + HgCl_2$$

Gaz galben-brun, mai greu ca aerul, cu miros neplăcut, care la 3,8°C se condensează într-un lichid portocaliu, exploziv. Uşor solubil în apă, cu care şi reacţionează:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HClO$$

de aceea este numit anhidridă hipocloroasă.

Este un compus endotermic, puţin stabil, descompunîndu-se uşor:

$$Cl_2O \longrightarrow Cl_2 + 1/2\ O_2 + 24{,}7 \text{ kcal},$$

care explică caracterul lui oxidant şi clorurant. Astfel: S, Se, P, As, Sb, metalele alcaline se aprind în atmosferă de Cl_2O, transformîndu-se în acizi şi clorurile respective.

Acidul hipocloros HClO se obţine şi prin dizolvarea clorului în apă:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

Din cauza HCl format, echilibrul se deplasează spre stînga, de aceea, pentru obţinerea HClO, trebuie fixat HCl, echilibrul deplasîndu-se spre dreapta. Aceasta se realizează trecînd clor într-o suspensie de HgO sau $CaCO_3$ în apă, cînd HCl este fixat de Hg, respectiv Ca, obţinîndu-se soluţii destul de concentrate de HClO:

$$2Cl_2 + HgO + H_2O = 2HClO + HgCl_2$$
$$2Cl_2 + CaCO_3 + H_2O = 2HClO + CaCl_2 + CO_2$$

Se mai poate obţine din hipoclorit de calciu şi acid azotic:

$$Ca(ClO)_2 + 2HNO_3 = 2HClO + Ca(NO_3)_2$$

Acidul obţinut se concentrează prin distilare în vid.

Este instabil şi nu se poate obţine în stare liberă, ci numai în soluţie apoasă, cînd este colorat în galben. Sub acţiunea luminii sau a căldurii se descompune, putînd trece prin trei tipuri de reacţii:

$$HClO = HCl + 1/2\ O_2$$
$$2HClO = Cl_2O + H_2O$$
$$3HClO = HClO_3 + 2HCl$$

Datorită descompunerii lui cu punere în libertate de oxigen în stare născîndă, are mare putere oxidantă şi decolorantă. De aceea, soluţiile de HClO descompun unii coloranţi, pun iodul în libertate din ioduri, sulful este oxidat la H_2SO_4, sulfurile la sulfaţi, iodul la acid iodic etc.

Acidul hipocloros este un acid foarte slab, fiind descompus chiar de CO_2 din aer. Sărurile lui, hipocloriţii, se obţin fie prin acţiunea clorului asupra soluţiilor diluate de hidroxizi alcalini, fie prin electroliza NaCl, la rece, fără a separa spaţiul catodic de cel anodic:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Soluţiile de hipocloriţi sînt oxidanţi energici atît în mediu acid cît şi alcalin, de aceea sînt folosiţi la albirea fibrelor celulozice şi ca dezinfectanţi. Fibrele îmbibate cu soluţie de hipoclorit şi lăsate în aer (sub acţiunea CO_2) suferă următoarele reacţii:

$$NaClO + CO_2 + H_2O = HClO + NaHCO_3$$

$$HClO = HCl + 1/2\ O_2$$

iar oxigenul în stare născîndă descompune, prin oxidare, colorantul. După decolorare, ţesăturile se spală bine cu apă, întrucît excesul de HClO şi HCl dau clor care distruge fibra:

$$HClO + HCl \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

Clorura de var. Lăsînd să acţioneze clor asupra $Ca(OH)_2$ uscat nu se formează hipoclorit de calciu, cum ar fi de aşteptat, ci sarea mixtă a HClO şi HCl:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

Este un praf alb, cu miros de clor, cu compoziţie variabilă, puternic oxidant. Se foloseşte ca decolorant pentru bumbac, hîrtie, celuloză, dezinfectant ieftin pentru apele reziduale, insecticid, la clorurarea substanţelor organice şi ca degazator. Sub acţiunea CO_2 din aer se descompune:

$$CaOCl_2 + CO_2 = Cl_2 + CaCO_3$$

În schimb, în soluţie are loc reacţia:

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = 2HClO + CaCl_2 + CaCO_3$$

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

În ultima vreme se prepară hipoclorit de calciu, compus mai bogat în clor, trecînd un curent de clor peste $Ca(OH)_2$ umed la 30°:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Este cristalizat şi are 74% clor activ.

Bioxidul de clor ClO_2 se obţine prin încălzirea $KClO_3$ cu H_2SO_4 concentrat:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3HClO_3 + 3KHSO_4$$

iar acidul cloric suferă reacţia:

$$2HClO_3 + HClO_3 = 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

Întrucît metoda este periculoasă din cauza exploziilor,el se prepară amestecat cu CO_2, din acid oxalic şi clorat:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 = 2ClO_2 + CO_2 + K_2CO_3 + H_2O$$

Amestecul de gaze se răceşte, cînd ClO_2 formează un lichid roşu, separîndu-se de CO_2. Se mai poate obţine şi astfel:

$$AgClO_3 + 1/2\ Cl_2 = ClO_2 + AgCl + 1/2\ O_2$$

sau:

$$2NaClO_3 + H_2SO_3 = 2ClO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Bioxidul de clor este un gaz galben-verzui, instabil, se poate solidifica, dînd cristale roşii-portocalii, care la uşoară lovire se descompun în elemente. Este oxidant puternic. Astfel, dacă la un amestec de glucoză şi $KClO_3$ se adaugă H_2SO_4, amestecul se aprinde, deoarece ClO_2 format oxidează glucoza. La fel, la un amestec de fosfor alb şi $KClO_3$ pus sub apă,dacă i se adaugă H_2SO_4, fosforul se aprinde. Introducînd ClO_2 în apă are loc o disproporţionare:

$$2ClO_2 + HOH \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$$

rezultînd acid cloros şi cloric, de aceea ClO_2 poate fi considerat o anhidridă mixtă. Într-o reacţie de disproporţionare, un atom din molecula unei substanţe se oxidează pe seama unui

atom de acelaşi fel (care se reduce) dintr-o altă moleculă. În reacţia precedentă, atomul de clor (Cl^{4+}) dintr-o moleculă de ClO_2 se oxidează la Cl^{5+}, cedînd un electron atomului de clor (Cl^{4+}) din altă moleculă de ClO_2. Acesta din urmă se reduce la Cl^{3+}.

Acidul cloros $HClO_2$ se obţine din sarea lui de bariu cu acid sulfuric:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4$$

Este instabil, nu există decît în soluţii apoase şi este oxidant puternic. Sărurile lui - cloriţii - sînt mai stabile şi se prepară prin introducerea ClO_2 în soluţii de hidroxizi, obţinîndu-se concomitent şi clorat. Pentru a-l separa de clorat se fac cristalizări repetate. Clorit fără clorat se poate obţine din ClO_2, în prezenţa apei oxigenate alcalinizate:

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 = 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2$$

Cloriţii alcalini sînt oxidanţi puternici:

$$NaClO_2 + 4KJ + 2H_2SO_4 = 2J_2 + 2K_2SO_4 + NaCl + 2H_2O$$

Soluţiile lor se folosesc la albirea fibrelor textile. Au marele avantaj faţă de hipocloriţi că nu dau clor liber, care atacă fibrele ($NaClO_2 = NaCl + O_2$).
Cloriţii solizi explodează uşor la încălzire şi lovire.

Acidul cloric $HClO_3$ liber se poate obţine astfel:

$$2KClO_3 + H_2[SiF_6] = 2HClO_3 + K_2[SiF_6]$$

sau:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4$$

După filtrare, soluţia se distilă în vid, obţinîndu-se o concentraţie maximă de 50%. Peste această limită se descompune. Este acid tare, iar soluţiile lui sînt oxidanţi puternici. Astfel HCl, HBr, H_2SO_3 etc. sînt oxidaţi:

$$5HCl + HClO_3 = 3Cl_2 + 3H_2O$$

Sărurile lui - cloraţii - se obţin prin:

a) descompunerea hipocloriţilor:

$$3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$$

b) introducere de clor gazos într-o soluţie concentrată şi caldă de hidroxid:

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Cloratul de potasiu formează cristale incolore, greu solubile în apă rece, solubile în apă caldă. Prin topire pune în libertate oxigen. În soluţie este oxidant slab, pe cînd în topituri este oxidant energic. Se întrebuinţează la fabricarea chibriturilor, a coloranţilor, în pirotehnie, în laborator. Amestecat cu substanţe ca sulf, cărbune, zahăr, explodează prin lovire sau frecare.

Hexoxidul de clor Cl_2O_6 se obţine prin acţiunea ozonului asupra ClO_2 diluat cu CO_2 şi menţinut la 0^oC:

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2$$

Este un lichid uleios roşu-brun. Încălzit în prezenţa substanţelor organice, explodează uşor. În stare gazoasă corespunde formulei ClO_3, iar în stare lichidă, Cl_2O_6, între care există echilibrul:

$$Cl_2O_6 \rightleftharpoons 2ClO_3$$

Reacţionează puternic cu apa, formînd acid cloric şi percloric:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

Se comportă deci ca anhidridă mixtă a acestor acizi.

Acidul percloric $HClO_4$ se obţine prin acţiunea H_2SO_4 concentrat asupra $KClO_4$ la rece şi distilînd cu atenţie în vid se obţine în stare anhidră:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = HClO_4 + KHSO_4$$

Dintre oxoacizii clorului, este singurul cunoscut în stare liberă.

Este lichid incolor, care se descompune prin încălzire, fumegă la aer. În contact cu substanţe organice, ca: hîrtie, lemn, cărbune, explodează, aprinzîndu-se. Se dizolvă în apă cu degajare mare de căldură. În contact cu pielea produce răni dureroase, greu de vindecat. Este mai stabil în soluţie şi nu manifestă proprietăţi oxidante, spre deosebire de ceilalţi acizi oxigenaţi inferiori. Este în schimb cel mai tare acid cunoscut. Sărurile lui, perclorații, se obţin prin încălzirea cloraţilor respectivi:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

De asemenea, prin electroliza soluţiei de NaCl 5%, cînd intermediar se formează clorat şi acesta este oxidat la anod:

$$NaClO_3 + H_2O = NaClO_4 \text{ (anod)} + H_2 \text{ (catod)}$$

Perclorații sînt solubili în apă, exceptînd pe cel de potasiu, rubidiu şi cesiu, care sînt greu solubili. De aceea, formarea $KClO_4$ serveşte pentru recunoaşterea K^+ şi dozarea lui cantitativă. Percloratul de amoniu este folosit în pirotehnie.

Heptoxidul de clor Cl_2O_7 se obţine prin dezhidratarea acidului percloric cu pentoxid de fosfor:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

Lichid uleios, explodează prin lovire sau încălzire; este mai stabil ca ceilalţi oxizi ai clorului. Nu reacţionează la temperatura obişnuită cu sulf, fosfor, lemn, hîrtie. Cu apa reacţionează încet, formînd acid percloric. Este deci anhidrida acestui acid.

Comparînd stabilitatea, puterea de oxidare şi tăria oxoacizilor clorului, se constată că cu cît ei conţin mai mult

oxigen în moleculă, cu atît stabilitatea şi tăria lor creşte, iar puterea de oxidare scade.

3. BROMUL

A fost descoperit în 1826, de Balard, şi numit brom din cauza mirosului său neplăcut (bromos).

Stare naturală. Bromul nu se găseşte liber, ci sub formă de bromuri, alături de cloruri şi ioduri, formînd diferite zăcăminte, care au provenit din evaporarea apelor mării. Astfel, la Stassfurt sînt zăcăminte de carnalit care conţin şi brom carnalit ($KBr \cdot MgBr_2 6H_2O$). În apele mării se găsesc bromuri de sodiu, potasiu şi magneziu. Apele care însoţesc petrolul nostru conţin circa 5 mg Br/ℓ sub formă de bromură.

Preparare. În laborator, bromul se obţine tratînd o bromură cu H_2SO_4 în prezenţa unui oxidant, adică oxidarea HBr:

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4$$

$$4HBr + MnO_2 = Br_2 + MnBr_2 + 2H_2O$$

Oxidarea HBr se face şi cu alţi oxidanţi, cînd trebuie obţinut brom pur:

$$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = HBrO_3 + 5HBr + 3K_2SO_4$$

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$$

Industrial se obţine prin: a) electroliza NaBr sau KBr la cald, deoarece bromul este mai solubil în apă decît clorul; b) prin înlocuirea cu clor a bromului din compuşi. De aceea, pentru extragerea Br din apele reziduale ce conţin bromură se trece un curent de clor:

$$MgBr_2 + Cl_2 = Br_2 + MgCl_2$$

Operaţia se face în coloane prin care circulă clor gazos, în contracurent cu apele ce conţin bromuri. Bromul obţinut este apoi condensat în răcitoare. Întrucît acest brom conţine şi clor, se tratează cu soluţie concentrată de $CaBr_2$:

$$Br_2 + Cl_2 + CaBr_2 = 2Br_2 + CaCl_2$$

Apoi bromul se usucă şi purifică prin distilare.

Proprietăţi fizice. Lichid de culoare brun-roşcată; singurul nemetal lichid în condiţii obişnuite. Din cauza punctului de fierbere scăzut (59°C), emite, la temperatura obişnuită, vapori bruni iritanţi. Se solidifică la -7,3°C, trecînd într-o masă cristalină cu luciu metalic. Molecula bi-atomică a bromului se disociază la peste 1 000°C. Bromul se dizolvă în apă (3,5 g în 100 g apă, la 20°C), formînd apa de brom, care se comportă la fel ca cea de clor, păstrîndu-se în sticle colorate. El se dizolvă mai bine în solvenţi organici, ca: C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Cu ajutorul acestora se extrage bromul din soluţie. Bromul are acţiune dăunătoare asupra căilor respiratorii; în contact cu pielea produce arsuri grave (spălare cu soluţie diluată de NaOH).

Proprietăţi chimice. Este mai puţin energic decît clorul, fiind scos de acesta din compuşii săi. Bromul reacţionează cu hidrogenul la încălzire:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr.$$

Substituie hidrogenul din combinaţiile organice, dă reacţii de adiţie cu hidrocarburile nesaturate. Reacţionează, ca şi clorul, cu apa şi H_2S:

$$Br_2 + H_2O = 2HBr + 1/2\ O_2$$

Bromul se uneşte direct prin aprindere cu multe elemente (excepţie fac O_2, N_2 şi C). Astfel: P, As, Sb, Bi, Sn, Al în stare divizată se aprind în brom. Potasiul reacţionează cu explozie, cu brom lichid. Fe, Zn şi Au sînt dizolvate, formînd bromuri. Bromul reacţionează cu soluţii diluate de hidroxizi alcalini, formînd hipobromiţi, iar cu soluţii concentrate, bromaţi.

Bromul distruge pluta, cauciucul, decolorează indigoul.

Întrebuinţări. Se foloseşte la prepararea unor coloranţi, medicamente, bromuri, bromaţi, de asemenea ca oxidant şi bromurant.

Combinaţiile bromului

Acidul bromhidric HBr se găseşte în natură numai sub formă de bromuri, însoţind clorurile.

Prepararea: a) din elemente:

$$Br_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HBr$$

Reacţia are loc la lumină şi temperatură ridicată. Cum temperatura ridicată îl descompune, se lucrează trecînd un amestec de vapori de brom şi hidrogen gazos peste burete de platin încălzit sau peste cărbune activ;

b) din bromuri şi acid sulfuric diluat:

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4$$

Acidul sulfuric concentrat îl oxidează:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

În loc de H_2SO_4 se poate folosi H_3PO_4, care nu are acţiune oxidantă:

$$2NaBr + H_3PO_4 = 2HBr + Na_2HPO_4$$

c) în laborator se obţine prin hidroliza PBr_3 şi PBr_5:

$$PBr_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HBr + H_3PO_3$$

$$PBr_5 + 4H_2O \rightleftharpoons 5HBr + H_3PO_4$$

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros înţepător, fumegă la aer. Se lichefiază, formînd un lichid incolor, ce fier-

be la -66,8°C şi se solidifică la -86,9°C în cristale incolore. Se dizolvă mult în apă (1 vol. apă dizolvă 600 vol.HBr), soluţia avînd caracterul unui acid tare.

Proprietăţi chimice. Asemănătoare cu ale HCl, însă mai puţin stabil decît acesta. Bromul din HBr poate fi scos de clor:

$$2HBr + Cl_2 = Br_2 + 2HCl$$

Atacă metalele şi oxizii mai uşor decît HCl (exceptînd Au şi Pt):

$$2Na + 2HBr = 2NaBr + H_2$$

$$ZnO + 2HBr = ZnBr_2 + H_2O$$

Sărurile lui, bromurile, sînt solubile în apă (greu solubilă este $PbBr_2$, iar practic insolubile sînt Hg_2Br_2 şi AgBr).

Întrebuinţări. Ca agent de bromurare, la prepararea unor bromuri şi a unor coloranţi organici. Ca bromuri sînt folosite NaBr, şi KBr drept calmanţi. AgBr are aspect cazeinos, gălbuie, insolubilă în apă, puţin solubilă în NH_4OH. Lumina o descompune în Br şi Ag, de aceea este folosită în fotografie.

Combinaţiile oxigenate ale bromului. Se cunosc trei oxizi care se obţin pe cale indirectă.

Monoxidul de brom Br_2O se obţine analog cu Cl_2O şi are proprietăţi asemănătoare. Este anhidrida acidului hipobromos, iar stabilitatea sa este sub -40°C.

Bioxidul de brom BrO_2 se obţine prin acţiunea descărcărilor electrice obscure asupra amestecului de brom şi oxigen la -183°C:

$$Br_2 + 2O_2 \rightleftharpoons 2BrO_2$$

Este solid, galben, stabil la temperatură joasă; la 0°C se descompune în elemente.

Ortoxidul de brom Br_3O_8 se prepară prin acţiunea ozonului asupra bromului:

$$3Br_2 + 6O_3 = 2Br_3O_8 + O_2$$

Este cristalin, incolor, stabil la temperatură joasă; prin încălzire se descompune în elemente fără explozie.

Acidul hipobromos $HBrO$ se obţine prin tratarea suspensiei de oxid de mercur în apă cu brom:

$$2Br_2 + 2HgO + H_2O = 2HBrO + Hg_2OBr_2$$

La încălzire se descompune în acid bromic şi bromhidric (prin disproporţionare):

$$3HBrO = HBrO_3 + 2HBr$$

de aceea e oxidant şi deci decolorant.

Sărurile lui, hipobromiţii, se obţin prin acţiunea bromului asupra soluţiilor de hidroxizi. Acţionează ca oxidanţi şi la încălzire se disproporţionează ca şi $HBrO$.

Acidul bromic $HBrO_3$ se obţine similar cu acidul cloric:

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4$$

Puternic oxidant. Sărurile lui - bromaţii - sînt mai stabili ca acidul şi se obţin prin dizolvarea bromului în soluţii calde de hidroxizi:

$$3Br_2 + 6KOH = KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O$$

Bromaţii sînt oxidanţi în soluţii acide.

4. IODUL

Numele de iod vine de la cuvîntul grec iodios = violet.

Stare naturală. Iodul este foarte răspîndit în natură, însă în scoarţa pămîntului se găseşte în cantităţi mici, de aceea extragerea lui este anevoioasă. Sub formă de iodat însoţeşte $NaNO_3$ sau KNO_3. Sub formă de ioduri însoţeşte bromu-

rile şi clorurile, însă în concentraţii mult mai mici decît acestea. În apa mărilor se găseşte 2-3 mg iod/ℓ, iar în apele de sondă, 25-60 g iod/m^3. Algele marine (laminaria) conţin circa 0,5% iod. Se mai găseşte în glanda tiroidă, ca tiroxină, avînd rol important în funcţionarea normală a organismului.

Preparare

a) Din ioduri prin înlocuire cu clor:

$$2NaJ + Cl_2 = J_2 + 2NaCl$$

b) Din ioduri cu H_2SO_4 şi MnO_2:

$$2KJ + 2H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

c) Din iodat şi SO_2:

$$2NaJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = J_2 + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4$$

d) Din iodură prin tratare cu un azotit şi H_2SO_4:

$$2NaJ + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = J_2 + 2NO + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Iodul este absorbit pe cărbune activ, din care apoi se extrage.

e) Din alge, se usucă, se calcinează, se tratează cenuşa cu apă şi se trece un curent de clor cînd iodul se separă. Purificarea iodului se face prin sublimare şi resublimare.

Proprietăţi fizice. La temperatură obişnuită e cristalizat, cu aspect metalic, de culoare violetă-cenuşie, cu miros caracteristic. Încălzit în condiţii normale, nu se topeşte, ci sublimează. Încălzit sub presiune, se topeşte la 113,7°C. Se volatilizează la temperatura obişnuită, deşi punctul lui de fierbere este de 184,5°C, emiţînd vapori violeţi, care sînt toxici. Molecula biatomică disociază în atomi la temperatură ridicată. Se dizolvă puţin în apă (0,02 g în 100 g apă la 20°C), colorînd-o în galben. Se dizolvă bine în soluţie concentrată de KJ, formînd compusul de adiţie $KJ \cdot KJ_2$, de culoare brună. În solvenţi organici fără oxigen, ca: CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, iodul se dizolvă, formînd soluţii violete; în alcool, eter, acetonă se dizolvă, formînd soluţii brune. Cu ajutorul acestora, iodul se extrage din soluţii apoase. Iodul

colorează pielea şi hîrtia în galben. Atacă pluta şi cauciucul, de aceea trebuie păstrat în vase cu dop de sticlă şlefuit.

Cu soluţii reci de amidon formează un compus de absorbţie de culoare albastră, care dispare prin încălzire şi reapare la răcire. Reacţia, foarte sensibilă, e folosită la identificarea iodului, respectiv a amidonului.

Proprietăţi chimice. Iodul reacţionează asemănător cu Cl_2 şi Br_2, însă mai puţin energic.

Se combină cu hidrogenul prin încălzire şi în prezenţă de catalizator:

$$J_2 + H_2 = 2HJ$$

Iodul se combină direct şi cu: S, P, Fe, Al, Hg, iar cu oxigenul, indirect.

Reacţionează cu amoniacul diferit de clor şi brom. Astfel, amestecînd soluţie de amoniac şi iod se formează iodura de azot, precipitat negru, care, uscat, explodează prin lovire.

În prezenţă de reducători, funcţionează ca oxidant slab:

$$J_2 + SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HJ + H_2SO_4$$

$$J_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HJ + Na_2SO_4$$

$$J_2 + Na_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HJ + Na_3AsO_4$$

$$J_2 + H_2S = S + 2HJ$$

Reacţiile sînt cantitative în prezenţă de $NaHCO_3$, care neutralizează HJ.

Reacţia, în care se constată puterea oxidantă şi care-i folosită la dozarea iodului, este cea cu tiosulfat de sodiu:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Cu hidroxizii alcalini, iodul formează iodură şi hipoiodit, care, fiind instabil, trece în iodat şi iodură:

$$3J_2 + 6KOH = 3KJO + 3KJ + 3H_2O$$

$$3KJO = KJO_3 + 2KJ$$

Iodul dă reacţie de adiţie şi substituţie cu substanţele organice.

Întrebuinţări. E folosit la prepararea unor coloranţi, a iodoformului, la obţinerea preparatelor pentru combaterea guşei. În soluţie alcoolică 10% (tinctură de iod) se întrebuinţează ca dezinfectant, la tratarea arteriosclerozei, la fabricarea unor săpunuri medicinale şi ca AgJ în tehnica fotografică.

Combinaţiile iodului

Acidul iodhidric HJ se găseşte în natură sub formă de ioduri.

Preparare. Din elemente, la temperatura de 300°C:

$$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$$

Cum la temperatura aceasta HJ este disociat termic (19%), pentru a deplasa reacţia spre dreapta, se lucrează cu exces de hidrogen şi în prezenţă de catalizator azbest platinat.

El nu se poate prepara din ioduri cu H_2SO_4, deoarece HJ care se formează, fiind reducător, reduce H_2SO_4:

$$2NaJ + H_2SO_4 = 2HJ + Na_2SO_4$$

$$2HJ + H_2SO_4 = J_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$6HJ + H_2SO_4 = 3J_2 + S + 4H_2O$$

$$8HJ + H_2SO_4 = 4J_2 + H_2S + 4H_2O$$

Metoda de preparare des folosită este prin hidroliza PJ_5:

$$PJ_5 + 4H_2O \rightleftharpoons 5HJ + H_3PO_4$$

O metodă practică constă în trecerea unui curent de H_2S peste iod în apă:

$$J_2 + H_2S = 2HJ + S$$

În loc de iod se poate folosi iodură cuproasă

$$2CuJ + H_2S = 2HJ + Cu_2S$$

Se îndepărtează S sau Cu_2S prin filtrare, se elimină excesul de H_2S din soluţie, după care HJ se concentrează.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros înţepător, fumegă în aer. Se dizolvă bine în apă (la 0^oC 1 vol.apă dizolvă 425 vol.HJ), soluţia avînd caracter puternic acid.

Proprietăţi chimice. Este mai puţin stabil decît ceilalţi acizi halogenaţi, descompunîndu-se sub acţiunea luminii sau căldurii în elemente. Iodul e scos din HJ de ceilalţi halogeni:

$$2HJ + Cl_2 = J_2 + 2HCl$$

Oxigenul atmosferic oxidează HJ treptat la iod:

$$4HJ + O_2 = 2J_2 + 2H_2O$$

Acidul iodhidric reacţionează cu B, Si, P, S (cu B şi Si numai la temperatură ridicată).

Fiind mai instabil ca ceilalţi acizi halogenaţi, reacţionează mai uşor cu metalele şi oxizii acestora; de asemenea, cu hidroxizii, formînd ioduri.

Faţă de oxidanţi se comportă ca un reducător puternic:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

În soluţii apoase este un acid mai tare ca ceilalţi acizi halogenaţi de aceeaşi concentraţie.

Întrebuinţări. Soluţiile concentrate sînt folosite la fabricarea unor coloranţi, în cosmetică, precum şi în cercetări

ştiinţifice. Sărurile lui, iodurile, sînt mai puţin stabile şi solubile decît bromurile şi clorurile. Iodurile reacţionează cu $AgNO_3$, formînd un precipitat galben de AgJ:

$$NaJ + AgNO_3 = AgJ + NaNO_3$$

Iodurile metalelor grele sînt, în general, colorate. Cele mai importante ioduri sînt NaJ şi KJ folosite în medicină.

Combinaţiile oxigenate ale iodului. Acidul hipoiodos HJO se obţine prin agitarea soluţiei apoase de iod, cu HgO:

$$2J_2 + H_2O + HgO = 2HJO + HgJ_2$$

Este acid slab, mult mai instabil ca HClO şi HBrO. Chiar la temperatura obişnuită se descompune cu punere în libertate de iod:

$$3HJO = HJO_3 + 2HJ$$

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

Sărurile lui - hipoiodiţii - se obţin prin dizolvarea iodului în soluţii diluate de hidroxizi alcalini la rece:

$$J_2 + 2KOH = KJO + KJ + H_2O$$

Hipoiodiţii sînt mai stabili decît acidul, totuşi nu se pot obţine decît în soluţii apoase. Sînt oxidanţi puternici.

Acidul iodic HJO_3 este cel mai important acid oxigenat al iodului. Mai stabil decît $HClO_3$ şi $HBrO_3$. Se poate obţine în stare pură astfel:

a) prin oxidarea iodului cu HNO_3 concentrat pe baie de apă la uscare:

$$3J_2 + 10\ HNO_3 = 6HJO_3 + 10\ NO + 2H_2O$$

b) prin oxidarea iodului cu clor:

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10\ HCl$$

c) din sărurile lui alcaline sau de bariu cu acid sulfuric:

$$Ba(JO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HJO_3 + BaSO_4$$

Acidul iodic este cristalin incolor, prin încălzire la 20°C trece în J_2O_5. Este oxidant puternic. Sărurile lui - iodaţii - se obţin prin dizolvarea iodului în soluţii calde de hidroxizi:

$$3J_2 + 6KOH = KJO_3 + 5KJ + 3H_2O$$

Din aceste soluţii, prin răcire, se separă iodatul, fiind mai puţin solubil. Iodaţii sînt mai stabili decît cloraţii şi bromaţii. În amestec cu substanţe oxidabile explodează cînd sînt loviţi.

Pentoxidul de iod J_2O_5 este anhidrida acidului iodic şi se obţine prin încălzirea acestuia la 200°C:

$$2HJO_3 \rightleftharpoons J_2O_5 + H_2O$$

Este o pulbere albă, folosită ca oxidant.

Tetroxidul de iod J_2O_4 se obţine prin deshidratarea acidului iodic cu H_2SO_4, concentrat la cald:

$$2HJO_3 + H_2SO_4 = J_2O_4 + H_2SO_4 \cdot H_2O + 1/2\ O_2$$

Este pulbere galbenă, puţin solubilă în apă la rece. La cald cu apa reacţionează:

$$5J_2O_4 + 4H_2O = 8HJO_3 + J_2$$

Prin încălzire se descompune:

$$5J_2O_4 = 4J_2O_5 + J_2$$

Acidul ortoperiodic H_5JO_6 se obţine prin:

a) oxidarea electrolitică a HJO_3;

b) din sarea lui de bariu cu H_2SO_4:

$$Ba_5(JO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 2H_5JO_6 + 5\ BaSO_4$$

Este cristalin, incolor, delicvescent. Sărurile lui, ortoperiodaţii, se obţin din iodaţi, prin oxidare cu hipocloriţi sau cu clor în mediu alcalin:

$$KJO_3 + Cl_2 + 6KOH = K_5JO_6 + 2KCl + 3H_2O$$

Ortoperiodaţii hidrolizează cu apa şi sînt oxidanţi puternici. Se mai cunosc metaperiodaţii, corespunzători acidului periodic HJO_4, şi mezoperiodaţii, corespunzători $H_3JO_5(HJO_4 \cdot H_2O)$.

Combinaţiile iodului electropozitiv. Iodul formează compuşi în care funcţionează electropozitiv (caracter metalic), monovalent şi trivalent.

Dintre compuşii monovalenţi se pot cita: cianura JCN; cianatul JCNO; tiocianatul JSCN şi azida JN_3. Toate se obţin în soluţii de solvenţi organici.

Dintre compuşii trivalenţi se cunosc sub formă de săruri: $J(CH_3COO)_3$; JPO_4; $J_2(SO_4)_3$; $J(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

Combinaţiile halogenilor între ei. Halogenii formează între ei diferiţi compuşi, care conţin maximum doi halogeni. Astfel: ClF; ClF_3; BrF_3; BrF_5; JF_5; JCl; JCl_3; JBr.

Capitolul 13

GRUPA A VI-a PRINCIPALA

Această grupă cuprinde: oxigenul, sulful, seleniul, telurul şi poloniul. Ele se numesc şi calcogeni (generatoare de minereuri), deoarece intră într-o proporţie apreciabilă în constituţia minereurilor. Au stratul exterior format din 6 electroni, ca urmare pot accepta 2 electroni şi iau configuraţia electronică a gazului inert cel mai apropiat în sistem (tabela 14). Sînt mai puţin active decît halogenii, deoa-

Tabela 14

Element	Simbol	Nr. atomic	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire °C	Punct de fierbere °C	Repartizarea electronilor pe straturi						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
Oxigenul	O	8	15,9994	1,27	-218,9	-182,06	2	6					2
Sulful	S	16	32,064	2,06	119,0	444,60	2	8	6				2;4;6
Seleniul	Se	34	78,96	4,82	220,2	688	2	8	18	6			2;4;6
Telurul	Te	52	127,60	6,25	452	1390	2	8	18	18	6		2;4;6
Poloniul	Po	84	210,00	9,32	-	-	2	8	18	32	18	6	2;4;6

rece le lipsesc 2 electroni pînă la completarea octetului. Completarea se face prin captarea a 2 electroni de la atomii elementelor cu caracter metalic sau de la atomii de hidro-

gen, rezultînd compuşi în care elementele sînt bivalent negative.

Dintre compuşii hidrogenaţi, afară de apă, care-i lichidă, ceilalţi sînt gazoşi. Stabilitatea lor variază invers, cu creşterea numărului de ordine, cea mai stabilă fiind apa, în timp ce H_2Te se descompune la temperatura obişnuită. În afară de oxigen, la care cei 6 electroni sînt atît de strîns legaţi încît nu există alt element care să poată smulge electronii atomului de oxigen, celelalte elemente pot avea şi valenţa 4^+ sau 6^+, după cum atomii lor cedează 4, respectiv 6 electroni. Aceasta se constată la oxizi ca: SO_2, SO_3, SeO_2, SeO_3, TeO_2, TeO_3.

Electronegativitatea elementelor descreşte în grupă de sus în jos, astfel: oxigenul şi sulful au caracter nemetalic, seleniul şi telurul fac trecerea spre metale, acestea două avînd una din stările alotropice metalice, iar poloniul are caracter metalic.

Molecula oxigenului este biatomică, pe cînd celelalte sînt biatomice numai la temperatură ridicată. În stare solidă, moleculele acestor elemente pot cuprinde pînă la 8 atomi.

1. SULFUL

Stare naturală. În natură, se găseşte atît în stare liberă (nativ), mai ales în regiunile vulcanice, cît şi sub formă de compuşi. Combinat se găseşte sub formă de H_2S şi SO_2 în gazele vulcanice şi în unele ape minerale sulfuroase.

Sulful este foarte răspîndit sub formă de sulfuri, ca: pirită FeS_2, calcopirită $CuFeS_2$, blendă ZnS, galenă PbS şi ca sulfaţi: gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhidrit $CaSO_4$, baritină $BaSO_4$, celestină $SrSO_4$, epsonit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, mirabilit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ etc. Sulful se mai găseşte în substanţe organice, ca: ţiţei, cărbune, şi chiar în organismul animal şi vegetal, formînd o serie de compuşi de mare însemnătate. Sulful este un element

constitutiv al organismului; astfel, unele proteine îl conţin în proporţie de 0,8 - 2,4%. Mirosul specific al unor plante, ca: ceapa, usturoiul şi muştarul, este datorit compuşilor organici cu sulf, ca mercaptani, sulfuri.

Preparare. Sulful se obţine fie prin extragerea din zăcămintele naturale, fie prin separare din compuşii lui.

Extragerea din minereurile de sulf nativ se bazează pe proprietatea lui de a avea punctul de topire mai coborît decît substanţele ce îl însoţesc.

- Procedeul calcaronilor. Este procedeul vechi de extragere şi se aplică în cazul cînd sulful se poate exploata la suprafaţă, ca în Sicilia. Calcaronii sînt cuptoare cu vatra înclinată, pe care se aşază minereul de sulf, lăsîndu-se coşuri pentru tiraj. Se acoperă totul cu gips şi se dă foc pe la partea inferioară. Căldura degajată prin arderea unei părţi de sulf topeşte restul de sulf, care se scurge pe vatră în vase de lemn (fig.34). Topirea în calcaron durează 1-3 luni, iar randamentul este de 50-60%. Prin acest procedeu se pierde o cantitate mare de sulf (35%) sub formă de SO_2, care este vătămător pentru lucrători şi vegetaţie.

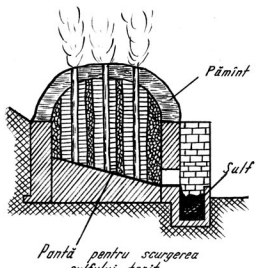


Fig.34

Într-un procedeu perfecţionat (procedeul Forni) se foloseşte un cuptor continuu, format din mai multe camere unite între ele cu canale, prin care circulă gazele de ardere şi aerul. Avantajul acestui cuptor constă într-o mai bună folosire a căldurii degajate, prin arderea parţială a sulfului. Gazele de ardere fierbinţi, care în procedeul calcaronilor se pierd, în procedeul Forni, înainte de a fi evacuate, se folosesc la preîncălzirea minereului proaspăt care urmează să fie topit. Randamentul atinge 75%.

Sulful obţinut este brut şi se purifică prin distilare în retorte de fontă. Vaporii sînt dirijaţi în camere, unde la început sulful se depune sub formă de floare, iar pe măsură

ce pereţii se încălzesc, se topeşte şi se adună la baza camerei, de unde sulful topit, purificat, se scurge în forme de lemn cu apă, solidificîndu-se sub formă de bastonaşe.

- Procedeul sondelor este folosit acolo unde zăcămintele de sulf se găsesc la adîncimi mari, 200-300 m, sub strat de nisip, şi prin care nu se poate săpa mină. Se introduc pînă la zăcămînt sonde formate din trei tuburi concentrice (fig.35). Prin conducta exterioară se introduc vapori de apă supraîncălziţi (170°) sub presiune de 10-18 at, care venind în contact cu sulful îl topeşte. Prin conducta centrală se introduce aer fierbinte sub presiunea de 28 at, care emulsionează sulful şi-l aduce la suprafaţă prin a doua conductă. Procedeul obţine un sulf de 99,6% puritate, care nu mai trebuie rafinat.

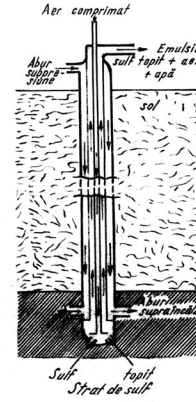


Fig.35

Extragerea sulfului din compuşi se face prin:

a) Reducerea SO_2, suflînd gazul peste cocs încălzit:

$$SO_2 + 2C = S + 2CO$$

b) Oxidarea cu aer a H_2S, trecînd amestecul gazos peste catalizator (bauxită, cărbune sau Fe_2O_3):

$$H_2S + 1/2\ O_2 = S + H_2O$$

c) Oxidarea hidrogenului sulfurat cu bioxid de sulf:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

d) Încălzirea sulfurilor în curent de bioxid de carbon:

$$FeS + CO_2 = S + FeO + CO$$

e) Reducerea sulfaţilor cu cărbune, urmată de descompunerea sulfurii cu CO_2, în prezenţa apei:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$
$$CaS + CO_2 + H_2O = H_2S + CaCO_3$$

Hidrogenul sulfurat este apoi ars în sobe speciale, obţinîndu-se sulf. Sursa bogată de sulf o constituie gazele de cocserie, care conţin H_2S, din care se pot recupera 2-5 kg sulf/t cocs. Acest procedeu, cu randament de 99,8%, e aplicat recent, la Hunedoara şi Reşiţa.

Proprietăţi fizice. Sulful este sfărîmicios, solid, galben, rău conducător de căldură şi electricitate, cu miros caracteristic, întrucît cu aerul umed formează cantităţi mici de SO_2 şi H_2S.

Sulful se prezintă sub mai multe forme alotrope. Astfel, sulful α (rombic), stabil la temperatură obişnuită, cu d=2,06, este insolubil în apă, solubil în CS_2 şi protoclorură de sulf. Sulful β (monoclinic) se obţine prin cristalizarea topiturilor de S_α, încălzite peste 110°C şi are d = 1,96. Ca şi sulful α, este rău conducător de căldură şi electricitate, solubil în CS_2, din care prin evaporare cristalizează S_α. Sulful β este stabil între 95,6°C şi 119,2°C, punctul său de topire. Sub 95,6°C trece cu timpul în S_α. Valoarea de 95,6°C este numită temperatură de tranziţie a sulfului:

$$S_\alpha \underset{\text{sub } 95,6^\circ C}{\overset{\text{peste } 95,6^\circ C}{\rightleftharpoons}} S_\beta$$

Formele cristalizate ale aceluiaşi element, stabile în anumite intervale de temperatură şi care se pot transforma una în alta se numesc enantiotrope, iar fenomenul, enantiotropie.

Sulful încălzit are o comportare deosebită. Astfel, încălzit peste temperatura de topire pînă la 160°C formează un lichid galben (S_λ). Încălzit peste 160°C se închide la culoare (roşu-brun) şi devine vîscos, iar la 250°C abia mai curge. Încălzit peste 250°C vîscozitatea scade din nou, iar la

400°C devine iarăşi fluid (S_μ), culoarea menţinîndu-se, iar la 445°C fierbe.

Încălzit la 445°C şi răcit brusc în apă rece, se obţine o masă elastică, transparentă, cafenie, aşa-numitul sulf plastic, parţial solubil în CS_2.

Determinări de mase moleculare ale sulfului dizolvat în CS_2, ca şi determinări de structură cu raze X ale cristalelor de sulf arată că,atît în cristale cît şi dizolvat, sulful are molecula compusă din 8 atomi, formînd un ciclu, în care fiecare atom este legat de alţi doi prin legături covalente. Construcţia acestei molecule corespunde unei aşezări a atomilor în inele închise, atomii fiind aşezaţi pe două planuri diferite(figura 36). O dată cu creşterea temperaturii, numărul de atomi din moleculă scade, vaporii de sulf fiind alcătuiţi din molecule de diferite mărimi: S_8, S_6, S_4, S_2, iar la peste 2 000°C moleculele devin monoatomice.

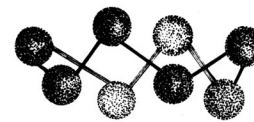
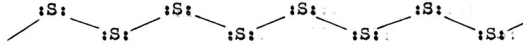


Fig.36

În sulful plastic moleculele sînt formate dintr-un număr mare de atomi, formînd macromolecule, care rezultă din desfacerea ciclurilor de S_8 şi reunirea lor în lanţuri foarte lungi:



Cînd sulful plastic se transformă din nou în sulf cristalin, lanţurile de macromolecule se desfac, formînd din nou cicluri de 8 atomi. Abia pe la 900°C molecula sulfului conţine 2 atomi, ca şi oxigenul. Aşa se explică saltul brusc al proprietăţilor fizice. Oxigenul este gazos la temperatura obişnuită pentru că are numai 2 atomi în moleculă, iar S e solid pentru că are 8 atomi. Astfel se explică şi varietatea mare de stări alotrope ale S faţă de O.

Proprietăţi chimice. Se combină cu aproape toate elementele, exceptînd azotul, aurul, platina, gazele rare. Din-

tre halogeni, cu fluorul se combină la temperatura obişnuită, iar cu ceilalţi la cald:

$$S + F_2 = SF_2$$

$$S + Cl_2 = SCl_2$$

Încălzit în aer la 250°C, sulful arde cu flacără albăs - truie:

$$S + O_2 = SO_2$$

Cu hidrogenul, sulful se combină numai la 400°C:

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

La temperatură ridicată se combină şi cu carbonul:

$$C + 2S = CS_2$$

Se combină cu metalele, formînd sulfuri. Astfel, Cu,Ag,Hg reacţionează cu S la temperatura obişnuită. Dacă se freacă într-un mojar S cu Hg se obţine o pastă neagră de HgS. Metale ca: Zn, Al, Pb, Fe, în pulbere, se combină cu sulful prin încălzire.

Cu hidroxizii alcalini formează sulfuri şi tiosulfaţi:

$$6NaOH + 4S = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Sulful prezintă proprietăţi reducătoare. Astfel,acidul sulfuric, bicromaţii, azotaţii sînt reduşi de sulf:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$
$$2NaNO_3 + S = SO_2 + 2NaNO_2$$

În combinaţii, sulful este bi-, tetra- şi hexavalent.

Întrebuinţări. Sulful are variate întrebuinţări: în industria chimică, la fabricarea acidului sulfuric, tiosulfaţilor, sulfaţilor, sulfurii de carbon, protoclorurii de sulf, a colo-

ranţilor pe bază de sulf etc.; la vulcanizarea cauciucului(în proporţie de 0,3-3%), în scopul menţinerii elasticităţii între limite mari de temperatură; la fabricarea ebonitei, folosită în electrotehnică; la fabricarea chibriturilor; în amestec cu cărbune şi $KClO_3$ formează pulberea neagră;în agricultură şi viticultură, împotriva unor paraziţi (filoxeră); în medicină, la tratarea unor boli de piele; în construcţie, la fixarea barelor de oţel în piatră.

Combinaţiile sulfului cu hidrogenul

Sulful formează cu hidrogenul o serie de compuşi (cu formula generală H_2S_n, în care n = 1, 2, 3, 4, 5), hidrogeni polisulfuraţi sau sulfani:

H-S-H	H-S-S-H	H-S-S-S-H etc.
monosulfan	disulfan	trisulfan

cel mai important fiind monosulfanul, sulfanul sau hidrogenul sulfurat. Acesta-i un gaz incolor, ceilalţi fiind lichizi, de culoare galbenă.

Hidrogenul sulfurat H_2S se găseşte în natură liber şi sub formă de compuşi. Liber se află în gazele ce se degajă din scoarţa pămîntului (fumerole) şi în unele ape minerale sulfuroase. În aceste degajări provine din sulfura de calciu (formată prin reducerea gipsului) sub acţiunea CO_2 şi a apei. Asemenea reduceri de sulfaţi la H_2S au loc şi sub acţiunea bacteriană în adîncul mărilor. În cantităţi ceva mai mari, el apare la erupţiile vulcanice. Se mai formează prin degradarea resturilor vegetale şi animale, întrucît proteinele din acestea, conţinînd S, se transformă în H_2S.

Combinat, hidrogenul sulfurat se găseşte ca sulfuri.

Preparare. Hidrogenul sulfurat, fiind acid slab, poate fi obţinut din sulfură şi un acid puternic neoxidant:

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$

În stare pură se obţine din sulfură de calciu:

$$CaS + 2HCl = H_2S + CaCl_2$$

Nu se foloseşte H_2SO_4 sau HNO_3, pentru că H_2S îi reduce:

$$H_2S + H_2SO_4 = SO_2 + S + 2H_2O$$

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O$$

Se mai obţine din elemente la 300°C:

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$

Tehnic se obţine ca produs secundar la distilarea cărbunilor de pământ. Hidrogenul sulfurat degajat o dată cu gazele de distilare se reţine pe mase absorbante cu etanolamină, care-l cedează apoi prin încălzire.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, miros caracteristic de ouă stricate, mai greu decît aerul (d = 1,10). Se lichefiază la -60,7°C şi se solidifică la -85,6°C. Prin încălzire se descompune în elemente. Se dizolvă în apă (1 volum apă dizolvă 3 volume H_2S), formînd apa de hidrogen sulfurat. Cercetări spectrale şi valoarea momentului electric au arătat că în molecula de H_2S unghiul între valenţele sulfului este de 90°:

Este toxic, inhalat în cantităţi mici provoacă dureri de cap, ameţeli, leşinuri; în cantităţi mari (1 parte H_2S la 300 părţi aer) provoacă otrăvire puternică, al cărei prim simptom este pierderea mirosului şi apoi moartea prin paralizia nervilor respiratorii. Ca antidot se dă să se miroasă apă de clor şi respiraţie artificială cu oxigen.

Proprietăţi chimice. Aprins, arde în aer cu o flacără albastră:

$$H_2S + 3/2\ O_2 = SO_2 + H_2O$$

În cantitate insuficientă de aer se separă sulf:

$$H_2S + 1/2\ O_2 = S + H_2O$$

Astfel, îndreptînd flacăra de H_2S peste apa dintr-un vas se depune sulf.

Sub influenţa luminii, apa de H_2S se oxidează lent, formîndu-se S în suspensie, dînd soluţiei aspect lăptos; de aceea ea trebuie păstrată în sticle colorate, complet pline şi bine astupate.

Atît gazos cît şi în soluţie este puternic reducător, deoarece ionii S^{2-} cedează electroni. Astfel, poate fi oxidat pînă la S sau H_2SO_4:

$$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$$
$$H_2S + 2HNO_3 = S + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$
$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$
$$H_2S + 8HNO_3 = H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

Acţionează asupra Pb, Ag, Cu, Zn, formînd sulfuri. Nu atacă Au şi Pt. Soluţiile lui au proprietăţi slab acide. Fiind bibazic, disociază în două trepte:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = 0,87\cdot10^{-7}$$
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 0,79\cdot10^{-13}$$

formînd două feluri de săruri: sulfuri acide $Me^{I}HS$ şi sulfuri neutre Me^{I}_2S. Sulfurile se obţin prin mai multe metode:

a) Combinarea directă a sulfului cu metalul respectiv:

$$Fe + S = FeS$$

b) Reducerea sulfaţilor cu cărbune:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

c) Prin reacţia dintre H_2S şi hidroxizi alcalini:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$
$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

d) Prin tratarea soluţiilor sărurilor solubile ale metalelor grele cu H_2S sau $(NH_4)_2S$:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$$
$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4Cl$$

Sulfurile acide sînt solubile în apă. Dintre cele neutre sînt solubile în apă numai cele alcaline, avînd loc şi o hidroliză puternică. De asemenea, sulfurile alcalino-pămîntoase şi unele din cele pămîntoase hidrolizează puternic cu apa.

$$CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2S$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Majoritatea sulfurilor metalelor grele sînt insolubile în apă, de aceea ele se separă sub formă de precipitate, divers colorate. În funcţie de produsul de solubilitate, unele sulfuri precipită în mediu acid, altele în mediu alcalin. Sulfurile precipitate în soluţie apoasă sau cele dizolvate se pot oxida la temperatura camerei, trecînd în sulfaţi sau sulf:

$$CuS + 2\,O_2 = CuSO_4$$

Prin prăjire, sulfurile trec în oxizi sau sulfaţi:

$$ZnS + 3/2\,O_2 = ZnO + SO_2$$
$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

Pe această proprietate se bazează obţinerea SO_2 prin prăjirea sulfurilor.

Polisulfuri. Prin introducere de sulf fin divizat în soluţii concentrate calde, de sulfuri alcaline, se formează polisulfuri de compoziţii variate:

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \; ; \quad Na_2S + 2S = Na_2S_3 \quad etc.$$

Unele polisulfuri sînt stabile, altele se oxidează în aer. Prin acidularea polisulfurilor se separă sulf:

$$Na_2S_2 + 2HCl = S + H_2S + 2NaCl$$

În moleculele polisulfurilor, atomii de sulf sînt legaţi între ei.

Dacă se adaugă treptat şi în mici cantităţi o soluţie concentrată de polisulfură, într-un exces de acid clorhidric concentrat şi bine răcit, se separă pe fundul vasului o substanţă galbenă, vîscoasă, grea, formată din acizi polisulfhidrici, cu formula H_2S_n, în care n = 2, 3, 4, 5. Dintre aceştia au fost izolaţi H_2S_2 şi H_2S_3. Toţi se descompun uşor în sulf şi H_2S. Sulfurile şi polisulfurile sînt folosite în metalurgia minereurilor neferoase, în tăbăcărie, în sinteza cauciucului şi împotriva paraziţilor plantelor.

Combinaţiile sulfului cu halogenii. Sulful formează cu halogenii compuşi de forma S_2X_2(X=F,Cl,Br); SX_2(X=F,Cl); SX_4(X = =F,Cl); S_2X_{10}(X=F); SX_6(X=F).

Unul din compuşi cu aplicaţii practice este monoclorura de sulf S_2Cl_2, care se obţine prin acţiunea unui curent de clor asupra sulfului topit:

$$Cl_2 + 2S = S_2Cl_2$$

Este lichid, incolor, folosit ca dizolvant pentru sulf, la vulcanizarea cauciucului la rece, necesar pentru obţinerea obiectelor din cauciuc.

Combinaţiile oxigenate ale sulfului

Sulful formează compuşi cu oxigenul, în care are valenţa 2, 4 şi 6, cele mai stabile fiind cele hexavalente(tabela 15).

Dintre acizi, numai acizii sulfuric şi persulfuric au fost izolaţi în stare pură. Ceilalţi se cunosc în soluţii apoase sau numai ca săruri.

Tabela 15

Oxizi		Acizi	
SO	monoxidul de sulf	H_2SO_2	acid sulfoxilic
SO_2	bioxidul de sulf	H_2SO_3	acid sulfuros
SO_3	trioxidul de sulf	H_2SO_4	acid sulfuric
S_2O_7	heptoxidul de sulf	$H_2S_2O_7$	acid pirosulfuric
SO_4	tetroxidul de sulf	H_2SO_5	acid peroximonosulfuric
S_2O_3	sesquioxidul de sulf	$H_2S_2O_8$	acid peroxidisulfuric
		$H_2S_2O_3$	acid tiosulfuric
		$H_2S_2O_4$	acid ditionos
		$H_2S_2O_5$	acid disulfuros
		$H_2S_2O_6$	acid ditionic
		$H_2S_nO_6$	acizi politionici (n = 3-6)

Monoxidul de sulf şi acidul sulfoxilic. Monoxidul de sulf se obţine prin acţiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de SO_2 şi vapori de sulf. Este gaz, incolor şi instabil. De la el derivă acidul ipotetic sulfoxilic. Se cunosc derivaţi organici ai acestui acid, cum ar fi rongalita, cu formula $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$ (formaldehidsulfoxilat acid de sodiu) şi care se obţine prin acţiunea formaldehidei asupra ditionitului sau a bisulfitului de sodiu. Este solidă, albă, solubilă în apă, stabilă şi folosită ca reducător în vopsitorie.

Bioxidul de sulf SO_2 (anhidrida sulfuroasă)

Stare naturală. Se găseşte în cantităţi mici în emanaţiile vulcanice şi în atmosfera oraşelor industriale, rezultat din combustia cărbunilor cu conţinut de sulf.

Preparare. În laborator se obţine prin:

a) arderea sulfului:

$$S + O_2 = SO_2$$

b) **tratarea unui sulfit cu un acid, cînd se formează** H_2SO_3, care se descompune:

$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + H_2SO_3;$$
$$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

c) prin reducerea H_2SO_4 la cald cu C, S sau Cu:

$$H_2SO_4 + C = SO_2 + CO + H_2O$$
$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
$$2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$$

În industrie se poate obţine prin diferite metode:

a) arderea sulfului:

$$S + O_2 = SO_2 + 70,9 \text{ kcal.}$$

b) prăjirea sulfurilor:

$$2FeS_2 + 11/2\ O_2 = 4SO_2 + Fe_2O_3 + 815 \text{ kcal}$$

Oxidul de fier rezultat, numit cenuşă de pirită, conţine impurităţi de Cu, Zn, Ag şi alte metale provenite din minereu. Recuperarea lor este o problemă economică de mare importanţă.

c) Din gips (în ţările sărace în sulfuri) se poate obţine SO_2 la circa 1400°C, cu adaos de cărbune reducător:

$$CaSO_4 + C \rightleftharpoons SO_2 + CaO + CO$$

Gazele de prăjire conţin 7 - 7,5% SO_2, obţinîndu-se totodată un clincher de ciment, adăugînd sulfatului de calciu, în afară de cărbune, argilă şi nisip.

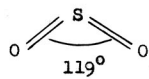
La noi în ţară, Gh. Spacu a elaborat (1952) o metodă de obţinere a SO_2 din gipsul indigen.

Obţinerea SO_2 se face prin prăjirea piritei în cuptoare mecanice, cu etaje rotative, sau în cuptoare cu strat fluidi-

zat. Procedeul în strat fluidizat se bazează pe reacţia dintre suprafaţa particulelor substanţelor supuse prăjirii şi fluxul de aer care trece prin ele, formînd un strat de material în suspensie, denumit strat fluidizat. În urma contactului mai intim dintre aer şi sulfuri se obţin prin acest procedeu gaze sulfuroase cu 14-16% SO_2, faţă de 7-8% în cuptoarele vechi. Desulfurarea sulfurilor ajunge pînă la 0,6% sulf în cenuşă, faţă de 3-4%. Noul procedeu a dus la mărirea productivităţii, ajungînd la 65 $t/m^2/24$ ore la arderea piritei, faţă de 100-250 $kg/m^2/24$ ore, la cuptoarele vechi, polietajate, precum şi la folosirea unor pirite sărace în sulf.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros înţepător şi înecăcios, irită căile respiratorii provocînd chiar moartea la concentraţie de 0,05%. Nu arde şi nu întreţine arderea. Este mai greu ca aerul (d = 2,92). Se lichefiază la -10,1°C, cînd este lichid incolor, care se solidifică la -72,7°C. Bioxidul de sulf lichid dizolvă numai hidrocarburile aromatice, fiind un solvent selectiv. Pe această însuşire se bazează procedeul instituit de chimistul român Edeleanu la rafinarea produselor petroliere.

Bioxidul de sulf are un moment de dipol mare ($1,61 \cdot 10^{-18}$), ca şi apa, iar din spectrul de absorbţie în infraroşu reiese că atomii de oxigen din moleculă formează cu cel de sulf un unghi de 119°:



Proprietăţi chimice. Este uşor solubil în apă. La 20°C, 1 volum apă dizolvă 40 volume SO_2, reacţionînd cu ea:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Ca orice anhidridă reacţionează cu oxizii şi bazele, formînd sulfiţi:

$$SO_2 + CaO = CaSO_3$$

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Are proprietăţi reducătoare. Astfel, se uneşte cu oxigenul în prezenţă de catalizator:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 = SO_3$$

De asemenea reacţionează cu NO_2, HNO_3, $KMnO_4$, reducîndu-i:

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$
$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$
$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$$

Bazat pe proprietatea reducătoare, este folosit ca decolorant şi dezinfectant, reducîndu-se oxigenul substanţei colorante (deosebire de acţiunea decolorantă a clorului).

În prezenţa unui reducător mai puternic funcţionează ca oxidant; astfel, SO_2 oxidează H_2S, H_2, C:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$
$$SO_2 + 2H_2 \xrightarrow{500^oC} S + 2H_2O$$
$$SO_2 + 2C \xrightarrow{800^oC} S + 2CO$$

Ultima reacţie explică felul cum S ajunge în fontă, aducîndu-i neajunsuri acesteia.

Bioxidul de sulf are acţiune dăunătoare asupra vegetaţiei, distrugînd-o. El formează cu picăturile de apă pe frunzele plantelor H_2SO_3, care dizolvă Fe din clorofilă, distrugînd-o.

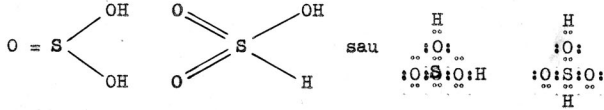
Întrebuinţări. Ca gaz este folosit: la fabricarea H_2SO_4; ca decolorant, pentru fibre textile, paie, pene; la scoaterea petelor de fructe şi cerneală; în industria zahărului, tăbăcărie şi ca dezinfectant, datorită acţiunii lui bactericide.

În stare lichidă este folosit ca solvent selectiv la rafinarea petrolului, precum şi ca substanţă criogenă, întrucît prin evaporare produce o scădere a temperaturii la -50^oC.

Acidul sulfuros se obţine prin dizolvarea SO_2 în apă. Este instabil şi se cunoaşte numai în soluţie apoasă:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

În privinţa structurii lui se admite posibilitatea existenţei a două forme: una simetrică, în care sulful este tetravalent, şi una asimetrică, în care-i hexavalent:



Aceste două forme sînt în echilibru. Astfel de compuşi, care au aceeaşi compoziţie chimică şi aceeaşi masă moleculară, însă constituţie chimică diferită, se numesc izomeri.

Dacă cele două forme izomere se pot transforma uşor una în alta - cum este cazul H_2SO_3 -, astfel ca substanţele respective să poată reacţiona şi sub o formă şi sub alta, ele se numesc tautomere, iar fenomenul tautometrie. Este acid slab, bibazic şi disociază în 2 trepte:

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

Este reducător puternic, oxidîndu-se uşor; astfel, oxigenul din aer şi oxidanţii îl oxidează la acid sulfuric:

$$H_2SO_3 + 1/2\ O_2 = H_2SO_4$$

iar el reduce bicromaţii, permanganaţii, cloraţii, bromaţii şi halogenii:

$$NaBrO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + NaBr$$

$$H_2SO_3 + J_2 + 3NaHCO_3 \rightleftharpoons NaHSO_4 + 2NaJ + 3CO_2 + 2\ H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$$

Reacţia cu J_2 este folosită la dozarea cantitativă a H_2SO_3 sau a SO_2.

Acidul sulfuros formează două feluri de săruri: sulfiţi acizi (bisulfiţi) şi sulfiţi neutri, care se obţin prin introducerea SO_2 în soluţii apoase sau suspensii de hidroxizi sau carbonaţi:

$$H_2SO_3 + NaOH = NaHSO_3 + H_2O$$
$$2H_2SO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(HSO_3)_2 + 2H_2O$$
$$2H_2SO_3 + Na_2CO_3 = 2NaHSO_3 + CO_2 + H_2O$$

În exces de bază formează sulfiţi neutri:

$$H_2SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_3 + 2H_2O$$

Sulfiţii acizi, prin conservare sau încălzire, trec în pirosulfiţi (impropriu metabisulfiţi):

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O$$

Sulfiţii neutri sînt greu solubili în apă, cu excepţia celor alcalini şi de amoniu. În soluţie apoasă, sulfiţii se oxidează uşor la sulfaţi. Prin reducere, sulfiţii trec în ditioniţi. Prin tratarea soluţiilor apoase de sulfiţi cu sulf se obţin tiosulfaţi.

Întrebuinţări: Sulfiţii au diverse utilizări. Astfel: $NaHSO_3$, în industria textilă, ca decolorant şi reducător; $Ca(HSO_3)_2$ la obţinerea celulozei sulfit, pentru fabricarea hîrtiei; Na_2SO_3 în fotografie şi medicină; $K_2S_2O_5$ la conservarea vinului.

Trioxidul de sulf SO_3 (anhidrida sulfurică)

Preparare. Se obţine prin:

a) deshidratarea H_2SO_4:

$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$$

b) disociaţia termică a unor sulfaţi:

$$Fe_2(SO_4)_3 = 3SO_3 + Fe_2O_3$$

$$NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7 \longrightarrow SO_3 + Na_2SO_4$$

c) industrial, prin oxidarea catalitică a SO_2:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

Pentru ca reacţia să fie deplasată spre dreapta se lucrează la temperatură înaltă şi în prezenţă de catalizatori: azbest platinat; Fe_2O_3 ; $AgVO_3$; NH_4VO_3; $(VO_2)_2SO_4$.

Proprietăţi fizice. La temperatura obişnuită este lichid incolor, mai greu ca apa, care fierbe la +45°C şi se solidifică la +17°C, formînd o masă albă, cristalină, mătăsoasă. În stare de vapori corespunde formulei SO_3, iar în stare solidă, formulei $(SO_3)_3$.

Proprietăţi chimice. Se descompune la cald şi mai ales în prezenţă de catalizatori:

$$SO_3 = SO_2 + 1/2\ O_2$$

Se dizolvă în apă cu dezvoltare mare de căldură:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 21{,}28\ kcal$$

Din cauza marii afinităţi pentru apă, scoate apa din diferite combinaţii organice, carbonizîndu-le. Din cauza tensiunii de vapori mari, SO_3 emite vapori chiar la temperatură obişnuită, care cu apa din atmosferă formează H_2SO_4 sub formă de ceaţă. Aşa se explică de ce el fumegă la aer. Are însuşiri puternic oxidante. Se combină cu oxizii metalici, dînd sulfaţi.

Întrebuinţări. Este folosit la prepararea H_2SO_4 în industria materiilor colorante şi ca **fumigen**.

Acidul sulfuric

Stare naturală. Se găseşte liber în izvoarele calde din regiuni vulcanice, iar combinat, sub formă de sulfaţi.

Preparare. Indiferent de procedeu, materia primă pentru obţinerea industrială a H_2SO_4 este SO_2, care se obţine prin arderea sulfului, prăjirea piritelor, descompunerea ghipsului sau din gazele reziduale ale uzinelor metalurgice de cupru, zinc, plumb. După purificare, SO_2 este oxidat la SO_3, în vederea obţinerii acidului sulfuric, prin metoda de contact sau cu nitroză (oxizi de azot).

- Metoda de contact constă în oxidarea SO_2 la SO_3, în prezenţă de catalizator. Problema care se pune în acest procedeu este purificarea gazelor, care pe lîngă SO_2 mai conţin şi As_2O_3, ce otrăveşte catalizatorul.

Gazele sulfuroase rezultate din prăjirea piritelor cu 7-14% SO_2 sînt trecute întîi prin desprăfuitoare mecanice şi apoi prin filtre electrice, unde se îndepărtează cea mai mare parte din impurităţile aflate în suspensie. Gazele trec după aceea într-un turn în contracurent cu H_2SO_4 de 60%, unde ele se răcesc, avînd loc şi dizolvarea parţială a As_2O_3, apoi într-un turn prin care circulă H_2SO_4 50%, care dizolvă mai uşor As_2O_3. Gazele sînt trecute apoi printr-un filtru de cocs, unde sînt reţinute ultimile impurităţi şi antrenate particulele lichide. Gazele care părăsesc filtrul cu cocs nu mai conţin decît vapori de apă. Ele se usucă trecînd printr-un turn prin care curge H_2SO_4 65%. Uscarea este foarte importantă, deoarece umiditatea umple porii catalizatorului şi-i micşorează suprafaţa de contact. Din turnul de uscare, gazele trec printr-un filtru, pentru reţinerea H_2SO_4 antrenat. După aceea, gazele sînt încălzite într-un schimbător de căldură şi apoi trecute în cuptorul de cataliză ce conţine V_2O_5, Ag_3VO_4 sau Fe_2O_3 (care se otrăvesc mai greu); mai rar, azbest platinat. Aceşti catalizatori au fiecare în parte o temperatură optimă, cînd dau randament maxim.

În timpul catalizei, din cauza căldurii dezvoltate, temperatura se menţine între 430 şi 450°C. Trioxidul de sulf format este trecut apoi prin schimbătorul de căldură, unde cedează căldură gazelor sulfuroase care urmează să intre în soba de cataliză. De acolo trece în turnuri de absorbţie, unde este absorbit în H_2SO_4 concentrat. Trioxidul de sulf nu poate fi prins direct în apă, întrucît apa, avînd o tensiune mare

de vapori, formează cu SO_3 o ceaţă, care nu se condensează chiar dacă este reciclată de mai multe ori, în plus este pericol de explozie. Practic se obţine acid sulfuric fumans sau oleum, cu 18-25% SO_3, care se foloseşte ca atare sau se diluează cu H_2SO_4 diluat pînă la concentraţia dorită.

Procedeul prin contact este simplu din punctul de vedere al reacţiilor chimice şi produce un acid pur şi concentrat.

Prin procedeul cu nitroză (mai vechi), oxidarea SO_2 la SO_3 se face cu oxizi de azot, care se realizează în camere de plumb sau în turnuri.

Proprietăţi fizice. Lichid incolor, fără miros, vîscos cînd este concentrat. În stare pură cristalizează la 10,4°C. Acidul de 98,2% are d = 1,84, fierbe la 338°C, fiind un amestec azeotrop. Punctul de fierbere ridicat face ca el să fie folosit pentru deplasarea prin încălzire a acizilor volatili (HCl, HBr).

Acidul sulfuric concentrat conduce foarte slab curentul electric; soluţiile sale însă sînt bune conducătoare de electricitate.

Acidul sulfuric se dizolvă în apă, în orice proporţie, cu degajare mare de căldură, formînd hidraţi: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (p.t. 8,5°); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (p.t. -38°), $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (p.t. = 47°), $H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ (p.t. -54°), $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ (p.t. = 62°).

Dacă se toarnă apă peste H_2SO_4 concentrat, datorită avidităţii lui pentru apă, temperatura soluţiei se poate ridica chiar la 100°C, iar vaporii de apă produşi pot răbufni prin masa de lichid, antrenînd şi împroşcînd în afară picături de H_2SO_4. De aceea, în vederea diluării se toarnă H_2SO_4 în apă, şi nu invers, cîte puţin şi sub continuă agitare. Fiind avid de apă, se foloseşte ca deshidratant, precum şi în reacţii chimice pentru îndepărtarea apei formate în reacţie. Acidul sulfuric absoarbe apa de la substanţe organice, ca: zahăr, lînă, lemn, celuloză, carbonizîndu-le. Datorită acestei proprietăţi şi în parte acţiunii oxidante, H_2SO_4 distruge ţesuturile vegetale şi animale. În contact cu pielea produce răni grave, de aceea trebuie multă atenţie la manipularea lui. În cazul cînd cade pe mîini, faţă sau haine, se şterge imediat

cu o cîrpă uscată şi apoi se spală cu apă multă sau cu soluţie de $NaHCO_3$, NH_4OH sau tamponat cu Na_2CO_3 solid.

Proprietăţi chimice. Este acid bibazic:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- ;$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

Metalele din stînga hidrogenului se dizolvă în H_2SO_4 diluat, formînd sulfaţi şi hidrogen, iar cele din dreapta sînt oxidate:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Numai Au şi Pt sînt stabile faţă de H_2SO_4. Fierul devine pasiv faţă de H_2SO_4 în concentraţii peste 93%, permiţînd transportul lui în cisterne de fontă silicioasă. Plumbul nu este atacat de soluţii pînă la 80%, întrucît se formează la suprafaţa lui un strat de $PbSO_4$ insolubil, protejîndu-l; peste 80%, $PbSO_4$ este solubil:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

La cald este redus de H_2, C, S, P_4:

$$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + 3H_2 = S + 4H_2O$$

$$H_2SO_4 + 4H_2 = H_2S + 4H_2O$$

$$H_2SO_4 + C = SO_2 + CO + H_2O$$

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$

$$10H_2SO_4 + P_4 = 10SO_2 + 4H_3PO_4 + 4H_2O$$

În soluţii concentrate şi la cald este un oxidant:

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + 1/2\ O_2.$$

Are acţiune oxidantă asupra HBr, HJ şi H_2S, de aceea aceştia nu se pot obţine din sărurile lor cu acid sulfuric. Ca

orice acid, el reacţionează cu oxizi, cu baze sau săruri. Sărurile lui - sulfaţii - sînt de două tipuri : sulfaţi acizi ($Me^{I}HSO_4$) şi sulfaţi neutri ($Me^{II}SO_4$).

Se obţin prin diferite metode:

a) $Me^{II} + H_2SO_4 = Me^{II}SO_4 + H_2$ (Me^{II} = Zn, Fe, Ca)

b) $Me^{II}O + H_2SO_4 = Me^{II}SO_4 + H_2O$

c) $2Me^{I}OH + H_2SO_4 = Me^{I}_2SO_4 + 2H_2O$ (Me^{I} = Na,K)

d) tratarea sărurilor acizilor volatili, ca: azotaţi,carbonaţi, cloruri, cu H_2SO_4.

e) oxidarea sulfurilor sau sulfiţilor.

Sulfaţii neutri sînt substanţe cristalizate cu apă de cristalizare, cu gust sărat sau amar. Fără apă cristalizează sulfaţii greu solubili de Ca, Sr, Ba, Pb.

Reacţia de identificare şi dozare a H_2SO_4 este cu $BaCl_2$:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$$

Întrebuinţări. Este folosit la fabricarea: HCl, HNO_3,a sulfaţilor, alaunilor, a superfosfaţilor, a explozibililor şi pigmenţilor; la rafinarea produselor petroliere şi grăsimilor; în metalurgie, ca decapant; în industria textilă, a coloranţilor, medicamentelor şi la acumulatoare.

În ţara noastră se fabrică acid sulfuric la: uzinele şi combinatele chimice de la Baia-Mare, Tîrnăveni, Copşa-Mică, Cîmpiniţa, Valea-Călugărească, Năvodari.

Acizii persulfurici şi tionici

Acidul pirosulfuric $H_2S_2O_7$ ($H_2SO_4 \cdot SO_3$) practic provine prin dizolvarea SO_3 în H_2SO_4. Este cristalin, incolor. Sărurile lui - pirosulfaţii - se obţin prin încălzirea sulfaţilor acizi peste punctul lor de topire:

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Pirosulfaţii alcalini sînt incolori şi trec din nou în sulfaţi acizi, prin dizolvare în apă; deci în soluţie nu există ionul $S_2O_7^{2-}$. Pirosulfiţii sînt folosiţi pentru dezagregări, întrucît prin încălzire se descompun:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Acidul peroximonosulfuric (acidul Caro) H_2SO_5 se obţine prin diferite metode:

a) $H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$

b) $SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$

c) $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$

d) $H_2S_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2SO_4$

Este oxidant energetic:

$$H_2SO_5 + 2KJ = J_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Acidul peroxidisulfuric $H_2S_2O_8$ se prepară industrial prin electroliza H_2SO_4 50% sau a $KHSO_4$. Cristale incolore, puţin stabile, hidrolizează cu apa. Sărurile lui - persulfaţii - sînt cristalini, incolori, stabili şi se pot păstra bine în stare uscată. Sînt solubili în apă, iar soluţiile lor sînt stabile. Sînt folosiţi ca oxidanţi, decoloranţi şi la prepararea apei oxigenate:

$$K_2S_2O_8 + 2KJ = J_2 + 2K_2SO_4$$

$$K_2S_2O_8 + MnSO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

Acizii tionici conţin doi sau mai mulţi atomi de S, legaţi între ei prin covalenţe. Nu sînt stabili. Se cunosc sărurile lor neutre; cele acide sînt instabile.

Acidul tiosulfuric. $H_2S_2O_3$. Teoretic, provine din H_2SO_4, prin înlocuirea unui atom de oxigen cu unul de sulf sau prin adiţia unui atom de S la H_2SO_3. Nu s-a putut obţine în stare liberă, fiind instabil chiar în soluţie, descompunîndu-se:

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Sărurile lui - tiosulfaţii - sînt stabile şi se obţin prin:

a) fierberea unei soluţii de Na_2SO_3 cu sulf pulverizat în absenţa aerului:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

b) fierberea sau topirea unui amestec de sulf cu NaOH sau Na_2CO_3

$$4S + 6NaOH = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$
$$4S + 3Na_2CO_3 = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3CO_2$$

c) oxidarea polisulfurilor:

$$CaS_2 + {}^{3}/_{2}\, O_2 = CaS_2O_3$$

Se cunosc numai tiosulfaţi neutri. Sînt stabili şi majoritatea sînt solubili în apă. Cel mai important este $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (cristale incolore eflorescente). Se foloseşte:

- ca fixator, în fotografie, deoarece dizolă sărurile de argint nereduse:

$$AgJ + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaJ$$

- ca reducător, în analiza iodometrică:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

- ca anticlor, în spălătoriile chimice:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$
$$Na_2S_2O_3 + 4HClO + H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 2HCl$$

Acidul ditionos (hiposulfuros) $H_2S_2O_4$ este instabil, se descompune în S şi SO_2. Se cunosc sărurile lui - ditioniţii-, care se obţin prin:

a) tratarea $NaHSO_3$ în soluţie de H_2SO_3, răcită puternic, cu pulbere de zinc:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2H_2O$$

b) acţiunea sodiului sau hidrurii de sodiu asupra SO_2:

$$2Na + 2SO_2 = Na_2S_2O_4,$$
$$2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2.$$

Ditioniţii sînt substanţe cristaline incolore, solubile în apă (exceptînd CaS_2O_4), reducătoare; stabile numai în stare uscată. Hidrolizează cu apa:

$$Na_2S_2O_4 + HOH \rightleftharpoons NaHSO_3 + NaHSO_2$$

Se folosesc în vopsitoria textilă şi la dozarea oxigenului dintr-un amestec gazos, întrucît absoarbe oxigenul din acest amestec.

Acidul ditionic $H_2S_2O_6$ se obţine din sarea lui de bariu:

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$$

Nu este stabil decît în soluţie apoasă. Se descompune uşor:

$$H_2S_2O_6 = SO_2 + H_2SO_4.$$

Sărurile lui -ditionaţii- se obţin prin oxidarea sulfiţilor; sînt substanţe cristaline, solubile în apă, reducătoare; se descompun prin încălzire:

$$Na_2S_2O_6 = Na_2SO_4 + SO_2$$

Acizii politionici se obţin prin introducerea H_2S într-o soluţie de SO_2:

$$H_2S + 3SO_2 = H_2S_4O_6$$

Sînt puţin stabili, descompunîndu-se în S, SO_2 şi H_2SO_4. Sărurile lor - politionaţii - sînt mai stabile şi se obţin prin oxidarea tiosulfaţilor cu SO_2, H_2O_2, J_2:

$$2Na_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2Na_2S_3O_6 + S$$
$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$
$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

2. SELENIUL

Stare naturală. Se găseşte în scoarţa pămîntului în cantităţi foarte mici, însoţind minereuri sulfuroase, ca: pirita, blenda.

Preparare. a) Prin prăjirea sulfurilor, în procesul de fabricare a H_2SO_4, seleniul trece în SeO_2, care este antrenat de gazele sulfuroase şi, sub acţiunea reducătoare a SO_2, se depune în camerele de desprăfuire, sub formă elementară, de culoare roşie.

b) Din reziduurile de la prelucrarea minereurilor de Pb şi Zn.

c) Din noroaiele anodice formate la rafinarea electrolitică a Cu sau din nămolul camerelor de Pb de la fabricarea H_2SO_4.

Proprietăţi. Este solid, prezintă mai multe modificaţii alotrope: seleniul roşu (monoclinic), brun (amorf), sticlos (plastic) şi cenuşiu (metalic), care este forma cea mai stabilă şi se formează din toate celelalte forme prin încălzire la 100°C. Vaporii de seleniu sînt formaţi din molecule biatomice. Seleniul metalic conduce curentul electric de aproximativ 1 000 de ori mai bine cînd este luminat decît la întuneric. Bazat pe această proprietate, este folosit la construirea celulelor fotoelectrice, cu multiple întrebuinţări în filmul sonor, în fototelegrafie, televiziune, telemecanică.

El se combină cu H_2, formînd hidrogenul seleniat:

$$Se + H_2 = H_2Se$$

Încălzit în aer, arde cu flacără albastră, cu miros neplăcut, formînd SeO_2, iar cu metalele formează seleniuri. Se dizolvă în HNO_3, fomînd acid selenios.

Intrebuinţări. Celule fotoelectrice, colorarea sticlei şi emailului în tonuri rubinii; în metalurgie, în unele aliaje cu fierul; ca adaos plumbului, mărindu-i rezistenţa la coroziune; catalizator în sinteze chimice, iar unele combinaţii, la tratarea cancerului.

Combinaţiile seleniului

Seleniul formează compuşi asemănători cu ai sulfului, însă mai puţin stabili. În combinaţii este bi-, tetra- şi hexavalent, cele mai stabile fiind cele tetravalente.

Hidrogenul seleniat (acid selenhidric) H_2Se se obţine prin descompunerea seleniurilor cu HCl:

$$ZnSe + 2HCl = H_2Se + ZnCl_2$$

Gaz incolor, cu miros neplăcut, foarte toxic, puţin solubil în apă.

Bioxidul de seleniu SeO_2 se obţine prin arderea Se sau H_2Se în aer:

$$Se + O_2 = SeO_2$$
$$H_2Se + 3/2\ O_2 = SeO_2 + H_2O$$

Este cristalin, alb, solubil în apă, cu formare de acid selenios:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

Acidul selenios H_2SeO_3 se obţine prin dizolvarea SeO_2 în apă sau prin acţiunea HNO_3 la cald asupra seleniului:

$$Se + 2HNO_3 = H_2SeO_3 + 2NO + 1/2\ O_2$$

Este un acid mai slab ca H_2SO_3, dar mai stabil, putîndu-se obține în stare pură, sub formă de cristale incolore. Sărurile lui - seleniții - se aseamănă în comportări cu sulfiții. Atît SeO_2 cît și H_2SeO_3 sînt reduși de SO_2 pînă la Se, aceasta dovedind caracterul oxidant al SeO_2:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

Acidul selenic H_2SeO_4 se obține prin oxidarea acidului selenios cu acid cloric sau cu clor:

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl$$

Cristalin, incolor, acid puternic, bibazic, avid de apă. Sărurile lui -seleniații- se comportă asemănător cu sulfații, cu care sînt izomorfe (aceeași formă cristalină). Compușii seleniului sînt toxici.

3. TELURUL

În scoarța pămîntului, conținutul de telur este și mai mic decît cel de seleniu, totuși el are tendința de a se concentra în minereuri independente. Apare atît nativ cît și sub formă de combinații: hessit Ag_2Te, silvanit $Au{\cdot}AgTe_2$, petzit $(Au{\cdot}Ag)_2\ Te_2$.

Extragerea lui se face prin diferite metode:

a) Din minereuri, fie pe cale umedă, prin tratarea minereului cu apă regală și precipitarea Te cu un reducător, fie pe cale uscată, prin topirea minereului cu un amestec de Na_2CO_3 și $NaNO_3$, reluarea topiturii cu apă și precipitarea lui prin injectare de aer.

b) Prin prelucrarea nămolului anodic de la rafinarea electrolitică a cuprului.

c) Prin prelucrarea prafului din camerele de desprăfuire ale fabricilor de acid sulfuric.

Proprietăţi. Prezintă fenomenul alotropiei. Se cunoaşte Te amorf, cristalizat şi coloidal. Cel cristalin este alb-argintiu, cu luciu metalic şi foarte casant. Conductibilitatea electrică este foarte redusă şi creşte puţin la lumină. Din punct de vedere chimic este mai puţin reactiv decît sulful.

Este insolubil în apă, totuşi reacţionează încet cu ea:

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

Reacţionează cu toţi halogenii şi se dizolvă în acizi.

Încălzit în aer, arde cu flacără albastră-verzuie, formînd TeO_2. Se combină mai greu cu hidrogenul, formînd hidrogenul telurat. De asemenea se combină cu metalele, formînd telururi. Atît ca atare cît şi sub formă de compuşi, este mai puţin toxic decît seleniul.

Întrebuinţări. În metalurgie, ca adaos aliajelor speciale, pentru a mări rezistenţa, duritatea şi stabilitatea lor faţă de agenţii corosivi; la vulcanizarea cauciucului; la învelirea cablurilor, mărindu-le rezistenţa acestora la rupere; la redresorii de curent; ca antidetonant sub formă de dietil, în benzine şi motorină, în industria ceramică.

Combinaţiile telurului

Hidrogenul telurat H_2Te se obţine dintr-o telurură şi acid:

$$ZnTe + 2HCl = H_2Te + ZnCl_2$$

Gaz incolor, miros neplăcut, instabil, toxic. Se cunosc numai sărurile neutre - telururile - asemănătoare cu seleniurile.

Bioxidul de telur TeO_2 se obţine prin arderea Te sau H_2Te în aer. Este cristalin, incolor, greu solubil în apă, cu care însă se combină încet (solubil în acizii tari), formînd acid teluros:

$$TeO_2 + H_2O = H_2TeO_3$$

Acidul teluros nu a fost obţinut în stare pură, întrucît se descompune. S-au obţinut teluriţi prin tratarea TeO_2 cu hidroxizi alcalini.

Acidul teluric H_6TeO_6 sau $Te(OH)_6$ se obţine sub formă de cristale incolore, solubile în apă, prin oxidarea telurului cu apă regală (3 părţi HCl concentrat + 1 parte HNO_3 concentrat). Spre deosebire de H_2SeO_4, este un acid foarte slab. Încălzit peste 300°C pierde apă, trecînd în TeO_3, care-i o pulbere galbenă, insolubilă în apă, cu însuşiri oxidante. Acidul teluric este hexabazic, deoarece dă săruri ca: Ag_6TeO_6 şi Hg_3TeO_6. Cu alcaliile nu se pot obţine decît ortoteluraţi acizi: $Na_2H_4TeO_6$ şi $K_2H_4TeO_6 \cdot 2H_2O$.

Capitolul 14

GRUPA A V-a PRINCIPALĂ

Elementele din această grupă sînt: azotul, fosforul, arsenul, antimoniul şi bismutul.

Atomii lor au în stratul exterior 5 electroni (tabela 16), cu tendinţa de a şi-l completa, captînd 3 electroni. Această tendinţă este mai puţin accentuată decît la cele din grupele a VI-a şi a VII-a însă mai accentuată decît la cele din grupa a IV-a. Capacitatea de captare a electronilor scade de la azot

Tabela 16

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Repartizarea electronilor pe nivele						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
7	Azot	N	14,0067	0,96	-210	-195,8	2	5					1;2; 3;4
15	Fosfor	P	30,9738	1,82	44,1	280	2	8	5				1;3; 4;5
33	Arsen	As	74,9216	5,72	817	633	2	8	18	5			3;5
51	Antimoniu	Sb	121,750	6,62	630,5	1640	2	8	18	18	5		3;4; 5
83	Bismut	Bi	208,980	9,80	271	1560	2	8	18	32	18	5	3;5

la bismut; deci şi caracterul nemetalic. Aşa că octetul se poate realiza şi prin pierderea electronilor de pe ultimul strat, atomul elementului avînd sarcini pozitive, şi deci caracter metalic. Astfel, N_2O_3 şi P_2O_3 sînt anhidride, pe cînd As_2O_3 şi Sb_2O_3 au caracter amfoter, iar Bi_2O_3 este oxid cu caracter bazic pronunţat. De aceea, As, Sb şi Bi apar în soluţii ca ioni trivalenţi.

Aceste elemente, exceptînd Bi, prezintă fenomenul alotropiei. Stabilitatea compuşilor cu valenţă maximă scade cu creşterea masei atomice.

Aceste elemente formează compuşi cu hidrogenul de tipul EH_3 (hidruri), avînd valenţa -3. Spre deosebire de elementele din grupa a VII-a, care formează cu hidrogenul compuşi cu caracter puternic acid (hidracizii), iar cele din grupa a VI-a, cu caracter slab acid (H_2S), combinaţiile grupei a V-a cu hidrogenul nu mai au caracter acid, astfel NH_3 este o bază slabă. Formulele lor nu se scriu cu hidrogenul înainte ca la acizi, ci după el: NH_3, PH_3, AsH_3 etc.

Stabilitatea hidrurilor scade de la azot la bismut, astfel NH_3 este stabil, iar BiH_3 este atît de instabil, încît a fost obţinut cu greu, descompunîndu-se la temperatura obişnuită.

Tăria acizilor scade pe măsura creşterii masei atomice. Astfel, HNO_3 este acid tare, H_3PO_4 şi H_3AsO_4 sînt de tărie mijlocie, iar acizii antimonic şi bismutic, acizi slabi, cunoscuţi numai în soluţie sau ca săruri.

Bazaţi pe însuşirile acestor elemente, vor fi studiate în acest capitol azotul şi fosforul, arsenul şi antimoniul la semimetale, iar bismutul la metale; întrucît azotul este componentul principal al aerului, se va studia mai întîi aerul şi gazele inerte.

1. AERUL

Pînă în 1774, cînd s-a descoperit oxigenul, se presupunea că aerul este o substanţă unitară. În 1774, Lavoisier, prin experienţele lui, ajunge la concluzia că aerul este un amestec de 1/5 oxigen şi 4/5 azot.

Aerul este un mediu indispensabil vieţii. El este un amestec de gaze în care predomină azotul, formînd un înveliş în jurul pămîntului, înveliş care se numeşte atmosferă. Aerul are rolul nu numai de a furniza oxigenul necesar respiraţiei, dar, datorită lui, radiaţiile soarelui sînt absorbite parţial, iar

pământul este încălzit uniform şi această încălzire variază numai cu latitudinea şi altitudinea locului. Fără stratul protector al aerului, pământul s-ar încălzi considerabil în timpul zilei şi s-ar răci mult în timpul nopţii. Rezultă că aerul, datorită însuşirii lui de a fi rău conducător de căldură, menţine pe suprafaţa pământului căldura acumulată în timpul zilei.

Aerul este un amestec de mai multe gaze, care se pot împărţi în trei grupe:

a) gaze permanente: oxigen, azot şi gaze rare. Conţinutul acestora în aer nu variază de la un loc la altul, pe suprafaţa pământului;

b) gaze variabile: bioxid de carbon şi vapori de apă în cantităţi variabile, după condiţiile locului;

c) gaze întîmplătoare: NH_3, SO_2, H_2S, care se întîlnesc întîmplător.

Aerul mai conţine urme de hidrogen, cantităţi variabile de praf şi bacterii.

Proprietăţi fizice. Aerul este un amestec gazos fără culoare, miros şi gust. Un litru de aer uscat la 0^oC şi 1 at cîntăreşte 1,293 g. Aerul uscat este rău conducător de căldură şi electricitate.

Proprietăţile chimice ale aerului sînt cele ale gazelor componente. Rolul principal îl are oxigenul, care-şi păstrează proprietăţile şi în amestec. Rolul secundar îi revine azotului, care este necesar nutriţiei plantelor, urmînd apoi CO_2, care este de asemenea important în nutriţia plantelor. Vaporii de apă păstrează umiditatea aerului, necesară vieţii animalelor şi vegetaţiei. Microorganismele din aer determină descompunerea materiilor organice, transformîndu-le în CO_2, apă şi NH_3 (proces de fermentaţie). Prin răcire puternică, presiune şi detentă, aerul se poate lichefia.

Aerul lichid este uşor mobil, de culoare albăstruie, cu densitate apropiată de a apei. Se păstrează în vase speciale (Dewar), de diferite forme, cu pereţi dubli, între care s-a făcut vid pentru a nu permite căldurii să treacă, prin conductibilitate, pînă la aerul lichid, spre a-l volatiliza. Pentru a reflecta razele calorice, pereţii interiori se argin-

teazã. Vasele termos sînt construite pe acelaşi principiu.Din cauza temperaturii de fierbere foarte scăzute a componenţilor, aerul lichid lăsat liber se evaporă violent. Substanţele introduse în aer lic: îşi himbă brusc însuşirile. Astfel,florile şi frunzele, introduse în aer lichid, devin casante; Hg, alcoolul, eterul, SO_2 şi CO_2 se solidifică; plumbul devine sonor şi elastic ca oţelul, cauciucul devine sfărîmicios.Transformările pe care le suferă substanţele introduse în aer lichid sînt trecătoare, substanţele recăpătîndu-şi însuşirile iniţiale prin încălzire. Din cauză că aerul lichid conţine o cantitate mai mare de oxigen decît aerul atmosferic, substanţele înmuiate în aer lichid ard ca şi în oxigen curat. Reacţiile chimice sînt, în general, încetinite în aer lichid.

Întrebuinţările aerului. La început, aerul era folosit pentru însuşirile lui mecanice (forţa vîntului), azi el este materia primă a multor ramuri din industria chimică. Astfel, oxigenul, azotul şi gazele rare se obţin din aer.

În metalurgie, minereurile sînt întîi prăjite în aer,pentru a fi transformate în oxizi, din care se extrag apoi metalele. Astfel se extrage Pb, Zn, Cu. De asemenea, aerul îmbogăţit cu oxigen este folosit în cuptoarele înalte, pentru obţinerea fontei.

2. GAZELE RARE

Pe la sfîrşitul secolului al XIX-lea s-a constatat că azotul obţinut din amoniac sau azotaţi are greutate specifică mai mică decît cel obţinut din aer. Astfel, 1ℓ azot obţinut pe cale chimică cîntărea 1,251 g, iar 1ℓ azot din aer cîntărea 1,257 g. În 1893, studiile exacte asupra compoziţiei aerului au dus la descoperirea gazelor rare.

Gazele rare sînt: heliu, neon, argon, kripton, xenon, radon şi sînt răspîndite în aerul atmosferic în proporţie de 1%, în gazele naturale, precum şi în unele minerale. Aceste gaze au învelişul electronic exterior foarte stabil: la heliu,for-

mat din 2 electroni, iar la celelalte, din 8 electroni. Formează molecule monoatomice. Ele se pot lichefia şi solidifica. Cu cît masa atomică este mai mică, cu atît punctul de solidificare este mai scăzut. Sînt fără culoare şi fără miros, solubile în apă; solubilitatea scade cu creşterea temperaturii. Pot fi absorbite de cărbune activ, însuşire care face posibilă separarea lor. Au conductibilitate electrică bună. Identificarea lor se face după spectrele optice, fiecare avînd un spectru caracteristic.

Heliul He. Descoperit spectroscopic în atmosfera soarelui, de unde îi vine şi numele (helios = soare). S-a găsit apoi în unele gaze naturale, care reprezintă sursa principală de obţinere. Prezenţa He în mineralele uranice şi apele radioactive este datorită dezintegrării lor radioactive. Este gaz, incolor, fără miros, se poate lichefia şi solidifica aproape de zero absolut. Lichefiindu-se la cea mai joasă temperatură dintre toate gazele, se poate uşor separa de celelalte gaze. Are putere mare de difuziune; străbate chiar sticla de cuarţ la temperatură ridicată. Deşi este de două ori mai greu decît hidrogenul, dar nefiind inflamabil şi efuzînd mai puţin decît acesta, se foloseşte la umplerea aeronavelor. Se foloseşte şi în aparatele de respirat, pentru scafandri, în locul azotului, deoarece el are un coeficient de solubilitate în serul sanguin mai mic decît aerul. Azotul dizolvat în cantitate mare în sînge produce, la presiunea atmosferică, embolii gazoase mortale. Folosind heliu în loc de azot se evită aceste accidente. Se mai întrebuinţează la termometrele pentru temperaturi joase, la umplerea tuburilor luminoase şi ca generator de particule.

Neonul Ne. După heliu, este cel mai volatil gaz rar. Se obţine cu cărbune activ, care la temperatura aerului lichid absoarbe toate gazele din aer, cu excepţia Ne şi He. Răcind acest amestec cu hidrogen lichid, cele două gaze se pot separa, deoarece Ne fierbe la -246°C, iar He la - 269°C.

Este gaz, incolor, fără miros, sub influenţa descărcări - lor electrice şi sub presiune redusă produce lumină roşie-portocalie frumoasă. Dacă în tub se află şi o cantitate redusă de vapori de mercur, atunci lumina apare albastră, ca floarea de in, iar dacă sticla tubului este brună, floarea apare ver-

Fasc. 14 oda 9918/1966

de. Aceste proprietăţi sînt folosite pentru firmele şi reclamele luminoase.

Argonul Ar. Se găseşte în aerul atmosferic şi în gazele unor izvoare de mari adîncimi. Se obţine prin distilarea fracţionată a aerului lichid şi purificarea lui cu calciu, care reţine urmele de oxigen şi azot. Este gaz, incolor, fără miros. Se întrebuinţează în lămpile incandescente, înlocuind parţial azotul. Cu argon se umplu tuburile pentru reclamele luminoase de culoare albastră. Înlocuieşte hidrogenul în termometrele pentru temperaturi joase.

Kriptonul Kr. Numele îi vine de la kriptos=ascuns. Se obţine volatilizînd aerul lichid pînă la 1/50 din volumul său iniţial. Restul conţine mai mult Kr, care se separă ulterior de oxigen şi azot cu cărbune activ sau cu magneziu.

Xenonul Xe se obţine ca şi Kr. Este cel mai greu volatil. Se foloseşte în mică măsură, ca şi Kr, la umplerea lămpilor incandescente.

Radonul Rn (sau emanaţia Em). Se formează prin transformarea radioactivă a radiului; este tot un gaz inert, cu proprietăţi radioactive. Radonul este izotop cu actinonul(emanaţia de actiniu) şi cu toronul (emanaţia de toriu). Toate aceste emanaţii au caracter de gaz inert şi se deosebesc prin proprietăţile lor radioactive.

Combinaţiile gazelor rare Pînă nu de mult se presupunea că gazele rare nu pot forma combinaţii chimice (de unde şi denumirea de inerte), din cauza configuraţiei lor electronice stabile.

În 1962 s-a preparat hexafluoroplatinatul de xenon $Xe[PtF_6]$, substanţă cristalină, galbenă-portocalie, care hidrolizează cu apa, dînd: Xe, O_2, PtO_2 şi HF.

S-au mai preparat: XeF_6, cristale violete, care cu apa formează HF şi acidul xenic, $Xe(OH)_6$, acid foarte slab, tetrafluorura de xenon XeF_4, cristale albe, cu p.t. 90°C, difluorura de xenon XeF_2 şi XeF.

S-au mai preparat: KrF_4, KrF_2, ArF_2, ArF_4, RnF_4, precum şi cloruri, hidruri, oxizi (XeO) şi oxifluoruri ($XeOF_2$, $XeOF_3$, $XeOF_4$).

Sinteza şi studiul acestor compuşi a dus la propunerea ca ele să fie denumite gaze aerogene.

3. AZOTUL

Numele azotului vine de la cuvîntul grec azoi=fără viaţă, dat de Lavoisier, pentru a arăta că nu întreţine viaţa.

Starea naturală. Liber se găseşte în cantitate mare în aerul atmosferic, care conţine 4/5 azot. Combinat, intră în compoziţia azotaţilor, a NH_3 şi în compoziţia multor substanţe de origine vegetală şi animală.

Preparare. În laborator se obţine prin diferite metode:

a) Trecînd aer peste Cu încălzit sau C înroşit:

$$4N_2 + O_2 + 2Cu = 2CuO + 4N_2$$

$$4N_2 + O_2 + 2C = 4N_2 + 2CO$$

b) Descompunerea azotitului de amoniu:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

c) Descompunerea termică a NH_3, trecîndu-l peste Ni pulbere, încălzit la 1100 °C şi separînd cele 2 gaze prin lichefierea azotului:

$$NH_3 = N_2 + 3H_2$$

d) Pur se obţine prin arderea CH_4 în aer:

$$CH_4 + 8N_2 + 2O_2 = 8N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Industrial se obţine prin distilarea fracţionată a aerului lichid, cînd distilă întîi azotul, care se comprimă în tuburi de oţel la 150 at.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, fără miros şi gust, mai uşor ca aerul. Se lichefiază la -195,8°C şi se solidifică la -210°C, cînd e incolor. Se dizolvă în apă mai puţin decît oxigenul. Molecula este biatomică; desfacerea în atomi se face foarte greu, deoarece legătura dintre atomi se realizează prin trei perechi de electroni.

Proprietăţi chimice. Nu întreţine arderea şi nici viaţa. La temperatura obişnuită nu reacţionează cu aproape nici o substanţă, datorită legăturii puternice dintre cei 2 atomi de azot. La temperaturi ridicate se combină cu hidrogenul şi oxigenul:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

La temperatura arcului electric, cu C formează gazul ciano - gen:

$$N_2 + 2C \rightleftharpoons (CN)_2$$

Cu unele metale reacţionează, formînd azoturi:

$$N_2 + 6Li = 2Li_3N$$

$$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$$

Azotul se mai combină cu CaC_2, formînd cianamida de calciu:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Întrebuinţări. La sinteza NH_3, HNO_3 şi a $CaCN_2$; în industria electrotehnică, la umplerea lămpilor electrice "demi-watt" mai economice şi mai bune decît cele cu vid; se mai foloseşte azot pentru transvazarea lichidelor inflamabile, ca: benzină, eter etc.; la lichefierea gazelor ce se aprind uşor şi la păstrarea explozivilor în depozite.

Azotul, deşi nu întreţine viaţa, este de cea mai mare importanţă pentru organism, întrucît mai micşorează acţiunea prea energică a oxigenului din aer, care altfel ar distruge ţesuturile.

După cum oxigenul are rolul principal în respiraţie, tot aşa azotul are rolul principal în nutriţie. Animalele iau azotul din plante, iar acestea din azotaţi.

Amoniacul NH_3

Starea naturală. Se găseşte liber în cantităţi mici, în locurile unde se produc putreziri ale organismelor animale şi vegetale, iar combinat se găseşte sub formă de săruri de amoniu.

Preparare. În laborator se obţine din săruri de amoniu, prin tratare cu baze tari:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + Ca(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

sau prin acţiunea apei asupra azoturilor:

$$AlN + 3H_2O = NH_3 + Al(OH)_3$$

Industrial se obţine prin sinteză din elemente:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Reacţia de formare fiind reversibilă, exotermă şi cu reducere de volum, echilibrul se va deplasa spre formarea NH_3, la temperatură joasă şi presiune mare (conform principiului Le Chatelier). Contrar, la temperatură înaltă şi presiune joasă, echilibrul s-ar deplasa spre stînga, micşorînd randamentul reacţiei. Totuşi, temperatura prea joasă reduce viteza de reacţie. Pentru ca ea să fie potrivită, se folosesc catalizatori (Os, Ru, Fe).

Pentru fabricarea NH_3 sintetic se folosesc diferite procedee, care se deosebesc între ele după condiţiile de lucru. Astfel, în procedeul de la Tîrnăveni, Făgăraş şi Victoria se lucrează la 450°C şi 300 at. În alte procedee se lucrează la

500-600°C şi presiune de 700 - 1 000 at. Amoniacul gazos poate fi trecut în soluţie, barbotîndu-l în apă, obţinîndu-se soluţie 25%, cu d = 0,91, sau se lichefiază sub presiune de 15 at, în butelii de oţel.

O altă metodă de preparare este din apele amoniacale rămase la fabricarea gazului de iluminat şi a cocsului, prin distilarea huilei. Prin spălarea gazelor de cocserie cu apă, amoniacul trece în soluţie, formînd apele amoniacale. Prin încălzirea acestor ape în deflegmatoare şi tratarea lor cu lapte de var, se extrage amoniacul.

In metoda cianamidei, dacă peste CaC_2, încălzită la 800-900°C, se trece azot, rezultă cianamidă de calciu:

$$CaC_2 + N_2 = Ca\,CN_2 + C$$

care cu vapori de apă formează amoniac:

$$CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$$

Aceeaşi scindare are loc şi pe ogoare, la temperatura obişnuită, sub influenţa bacteriilor. Pe această reacţie se bazează folosirea $CaCN_2$ ca îngrăşămînt chimic.

Proprietăţi fizice. Amoniacul este gaz, incolor, cu miros caracteristic, înţepător, gust arzător, provoacă lăcrimarea. Este de două ori mai uşor ca aerul (d = 0,59), la temperatura obişnuită şi la 8,5 at se poate lichefia, trecînd în lichid incolor, cu punct de fierbere - 33,4°C. Trecerea NH_3 lichid în stare de vapori necesită multă căldură, de aceea vaporizarea lui este însoţită de o scădere puternică de temperatură. Datorită acestei proprietăţi este folosit în frigotehnică, la prepararea gheţii artificiale.

Căldura mare de vaporizare a NH_3 se datoreşte faptului că în stare lichidă este sub formă asociată $(NH_3)n$, pe cînd în stare de vapori este monomolecular. Trecerea (în timpul vaporizării) din forma asociată în forma simplă necesită o mare cantitate de căldură.

Amoniacul lichid este bun solvent pentru multe săruri. Amoniacul este foarte solubil în apă, soluţia avînd caracter ba-

zic. O dată cu creşterea temperaturii, solubilitatea scade. Astfel, la 0°C, 1 l apă dizolvă 1 150 l NH_3, la 20°C dizolvă 700 l NH_3, iar la 70°C soluţia pierde tot NH_3. La -78°C, amoniacul se solidifică.

Proprietăţi chimice. La temperatura obişnuită el este stabil. La temperaturi ridicate (500°C) se descompune în componenţi:

$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

Stabilitatea termică a NH_3 explică proprietăţile lui de reducător şi tendinţa elementelor cu caracter electronegativ mai accentuat decît azotul (halogenii, oxigenul etc.) de a se combina cu hidrogenul din NH_3, deplasînd azotul. În aer nu arde; în oxigen arde cu flacără galbenă, în absenţa catalizatorilor trecînd în azot sau formînd în prezenţa lor NO:

$$2NH_3 + 3/2\ O_2 = N_2 + 3H_2O$$

$$2NH_3 + 5/2\ O_2 = 2NO + 3H_2O$$

Ozonul oxidează NH_3 în soluţie apoasă la NH_4NO_2 (a), iar halogenii la azot (b):

a) $2NH_3 + 3O_3 = NH_4NO_2 + H_2O + 3O_2$

b)
$$\begin{cases} 2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl \\ 6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl \end{cases}$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

Reacţia directă între gaze este periculoasă, avînd loc cu explozie cînd halogenul este în exces, întrucît se formează NCl_3:

$$8NH_3 + 6Cl_2 = 2NCl_3 + 6NH_4Cl$$

Oxizii metalici uşori reductibili, ca CuO, FeO, încălziţi la roşu, sînt reduşi de NH_3, la metale:

$$2NH_3 + 3CuO = 3Cu + 3H_2O + N_2$$

Reacţii de adiţie. Dispunînd de o pereche de electroni neparticipanţi, molecula de NH_3 este nesaturată şi poate adiţiona ionul de hidrogen al acizilor sau al apei, formînd ionul de amoniu.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

Dizolvarea NH_3 în apă este însoţită de degajare de căldură, iar soluţia obţinută are reacţie bazică, conduce curentul electric şi precipită, ca hidroxizi, ionii metalelor grele. Aceste comportări s-ar datora, aşa cum s-a crezut nu demult, formării NH_4OH şi disocierii lui în ioni:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

Deoarece ionul NH_4^+ se aseamănă, aşa cum vom vedea, cu ionii metalelor alcaline, ar însemna ca şi NH_4OH să fie bază tare, ca şi hidroxizii metalelor alcaline. Deoarece soluţiile apoase de amoniac au caracter slab bazic, faţă de caracterul puternic bazic al hidroxizilor alcalini, se admite astăzi că la dizolvarea NH_3 în apă nu se formează NH_4OH, ci un hidrat de amoniac, care a fost separat din soluţii la temperaturi joase:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [NH_4]^+ + HO^-$$

Disocierea hidratului de amoniac conform acestei reacţii este mică şi se comportă ca bază slabă, deoarece numărul ionilor de NH_4^+ şi HO^- din soluţie este mic, datorită deplasării echilibrului reacţiei spre stînga.

Compuşi de amoniu se formează şi în absenţa apei, prin reacţiile între NH_3 şi acizi:

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2\,SO_4$$

Reacţiile de formare a sărurilor de amoniu sînt reversibile şi exoterme.

Amoniacul se poate adiţiona la multe săruri, cum ar fi cele ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, formînd amoniacaţi, care au stabilitate mică; de exemplu: $MgCl_2 \cdot 6NH_3$; $CaCl_2 \cdot 8NH_3$; $NaJ \cdot 6NH_3$ etc.

Amoniacul se întîlneşte şi ca ligand în amine complexe:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\ Cl$$

$$CuCl_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]\ Cl_2$$

Înlocuind atomii de hidrogen din NH_3 cu metale se obţin : amiduri, imiduri şi azoturi, după cum se înlocuiesc unul, doi sau toţi atomii de H. Astfel, trecînd un curent de NH_3 peste sodiu metalic se formează amidura de sodiu:

$$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2\ H_2$$

Azoturile se formează, de obicei, direct din elemente, la temperatură ridicată:

$$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$$

Întrebuinţări. Se foloseşte la fabricarea HNO_3, a îngrăşămintelor amoniacale, ca: NH_4NO_3; NH_4Cl; $(NH_4)_2SO_4$, fosfaţi de amoniu, uree.

Ureea, pe lîngă faptul că este un îngrăşămînt valoros, constituie materia primă pentru obţinerea unor răşini sintetice.

Clorura de amoniu este folosită în industria metalurgică prelucrătoare pentru curăţirea metalelor de oxizi, în vederea lipirii. În industria chimică, NH_3 e folosit la prepararea Na_2CO_3, iar în industria metalurgică, la călirea superficială a oţelurilor.

Amoniacul lichid este folosit în frigotehnică. El, fiind bun solvent, se foloseşte la îndepărtarea petelor de grăsime. Se mai foloseşte la fabricarea mătăsii artificiale „cupra", la fabricarea unor medicamente, ca urotropina, şi chiar ca îngrăşămînt.

Derivaţi halogenaţi ai amoniacului. Se obţin prin acţiunea halogenului asupra amoniacului. Se cunosc precis NF_3 şi

NCl_3, iar NBr_3 şi NJ_3 se obţin sub formă de amoniacaţi($NBr_3 \cdot 6NH_3$, respectiv NJ_3NH_3).

Alte combinaţii ale azotului cu hidrogenul

Hidrazina $H_2N - NH_2$. Prepararea se bazează pe oxidarea NH_3 cu soluţie de $NaClO$, în prezenţa NaOH. În primă fază se formează cloramină:

$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$

care în mediu puternic alcalin reacţionează din nou cu NH_3, formînd hidrazina:

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = H_2N - NH_2 + NaCl + H_2O$$

Proprietăţi fizice. La temperatura obişnuită este lichid incolor, cu miros slab de amoniac. Se amestecă cu apa în orice proporţie.

Proprietăţi chimice. Prin încălzire se descompune:

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$$

Fiind un puternic reducător, este folosită în acest scop:

$$2Ag_2O + H_2N - NH_2 = 4Ag + N_2 + 2H_2O$$
$$4CuO + N_2H_4 = 2Cu_2O + N_2 + 2H_2O$$
$$4AgNO_3 + N_2H_4 + 4NaOH = 4Ag + 4NaNO_3 + 4H_2O + N_2$$

Hidrazina este bază mai slabă ca amoniacul. În soluţie apoasă pune în libertate ioni de oxidril:

$$H_2N - NH_2 + H_2O = [H_2N - NH_3]OH \rightleftharpoons [H_2N - NH_3]^+ + HO^-$$

Cu acizii formează săruri disociate de hidrazoniu:

$$H_2N - NH_2 + HCl = [H_2N - NH_3]Cl \rightleftharpoons [H_2N - NH_3]^+ + Cl^-$$

Atît hidrazina cît şi derivaţii săi, care se pot obţine prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali organici, se folosesc ca reducători şi în multe sinteze de medicamente.

Acidul azothidric HN_3 ($H-N=N\equiv N$) se obţine prin acţiunea HNO_2 asupra hidrazinei, cînd se obţine intermediar azotit de hidrazoniu:

$$H_2N-NH_2 + HNO_2 = [H_2N-NH_3]NO_2 \longrightarrow HN_3 + 2H_2O$$

Proprietăţi fizice. Lichid incolor, cu miros înţepător, instabil; prin încălzire sau lovire se descompune în elemente cu explozie.

Proprietăţi chimice. Este un acid slab disociat de tăria acidului acetic:

$$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$$

Are caracter oxidoreducător:

$$HN_3 + 2HJ = J_2 + NH_3 + N_2$$
$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$

Unele din sărurile lui - azidele - explodează la lovire. Bazat pe această însuşire, azida de plumb $Pb(N_3)_2$ şi cea de argint AgN_3 se folosesc amorsă pentru substanţele explozive.

Hidroxilamina H_2N-OH se obţine prin reducerea electrolitică a HNO_3.

Proprietăţi fizice. Este cristalină, incoloră, solubilă în apă. In soluţie este bază mai slabă ca NH_4OH. Se combină parţial cu apa, formînd hidratul de hidroxilamină, care se disociază:

$$NH_2-OH + H_2O \rightleftharpoons [NH_3OH]\ OH \rightleftharpoons [NH_3OH]^+ + HO^-$$

Proprietăţi chimice. Este mai instabilă decît hidrazina, descompunîndu-se la slabă încălzire. Cu acizii formează săruri de hidroxilamoniu. Astfel, cu HCl formează clorhidrat de hidroxilamină disociabil:

$$NH_2OH + HCl = [NH_3OH]\,Cl \rightleftharpoons [NH_3OH]^+ + Cl^-$$

În mediu calcalin este reducător, dar mai slab decît hidrazina:

$$2HgO + 2NH_2\text{-}OH = 2Hg + N_2O + 3H_2O$$

$$2CuCl_2 + 2NH_2\text{-}OH = Cu_2O + N_2 + 4HCl + H_2O$$

În mediu slab acid, sărurile Fe (III) sînt reduse la săruri Fe (II):

$$2FeCl_3 + 2NH_2OH = 2FeCl_2 + N_2 + 2HCl + 2H_2O$$

$$4FeCl_3 + 2NH_2OH = 4FeCl_2 + N_2O + 4HCl + H_2O$$

Hidroxilamina sub formă de clorură sau sulfat este folosită ca reducător.

Oxizii şi acizii azotului

Protoxidul de azot N_2O (oxidul azotos). Se prepară prin descompunerea termică a NH_4NO_3:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Reacţia fiind exotermă, temperatura nu trebuie să fie ridicată, pentru a evita exploziile.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros plăcut şi gust dulceag, inspirat în cantităţi mari provoacă o narcoză generală. In cantităţi mici produce o stare de beţie, de aceea este numit „gaz ilariant". Se lichefiază şi se conservă în cilindri de oţel.

Moleculei i se atribuie formula electronică $\ddot{N}::N::\ddot{O}$; cercetări spectrale au arătat şi posibilitatea formulei: $N:::N:\ddot{O}:$

Proprietăţi chimice. Molecula lui este stabilă. Nu se descompune decît la 700°C, cu degajare de căldură:

$$N_2O \rightleftharpoons N_2 + 1/2\ O_2$$

Această descompunere determină caracterul lui oxidant.

Protoxidul de azot, în amestec cu hidrogenul, în contact cu o flacără, este detonant:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$

Reacţia este mai explozivă dacă amestecul se face cu amoniac:

$$3H_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$$

Reacţiile acestea sînt însoţite de explozii, întrucît căldura de reacţie este mare; pe lîngă căldura de reacţie a acestei combinări se mai dezvoltă şi căldura de descompunere a moleculei de N_2O.

Întrebuinţări. Se foloseşte ca narcotic în chirurgie. Deoarece nu întreţine respiraţia şi neputîndu-se disocia în plămîni, în oxigen şi azot, se întrebuinţează pentru anestezii îndelungate în amestec cu oxigenul (80% N_2O şi 20% O_2). Fiind mai volatil ca alţi narcotici (eter, cloroform), se elimină uşor din organism.

Monoxidul de azot NO (oxidul azotic) se obţine prin:

- Reducerea HNO_3 cu cupru sau mercur:

$$3Cu + 8HNO_3 = 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

$$3Hg + 8HNO_3 = 2NO + 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O$$

- Reducerea azotaţilor sau azotiţilor cu săruri de Fe(II):

$$NaNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl = NO + 3FeCl_3 + NaCl + 2H_2O$$

- Industrial se obţine:

a) din elemente la temperatura arcului electric:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

b) Oxidarea NH_3 la temperatură relativ joasă şi catalizator Pt, reacţia fiind exotermă:

$$2NH_3 + 5/2\ O_2 = 2NO + 3H_2O$$

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, greu condensabil, toxic, puţin solubil în apă. Se poate lichefia şi solidifica. Molecula lui este stabilă, descompunîndu-se la 700°C. Moleculei i se poate atribui formula:

$$:N \overset{\cdot\cdot\cdot}{=\!=} O: \quad \text{(legătură trielectronică)}$$

Proprietăţi chimice. Structura moleculei explică marea lui reactivitate. Astfel, perechea de electroni neparticipanţi ai atomului de azot poate uşor lega un atom de oxigen. De aceea, în contact cu aerul, NO se oxidează, formînd vapori bruni de NO_2.

Este oxidant mai puternic ca N_2O, la temperatură de peste 700°C, cînd începe să disocieze în elemente. Întreţine arderea mai bine ca N_2O; astfel, C, P, Mg ard în NO.

Oxidanţii energici, ca: $KMnO_4$, CrO_3, îl oxidează la HNO_3:

$$10\,NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$$

iar reducătorii îl pot reduce diferit la: N_2O, N_2, NH_3. Astfel, cu $SnCl_2$:

$$2NO + 5\,SnCl_2 + 10\,HCl = 2NH_3 + 5\,SnCl_4 + 2H_2O$$

Caracteristic pentru NO sînt reacţiile de adiţie. Astfel se adiţionează la $FeSO_4$, formînd o combinaţie complexă:

$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons [Fe(NO)]\,SO_4$$

Monoxidul de azot este folosit la fabricarea HNO_3

Trioxidul de azot N_2O_3 (anhidrida azotoasă) se obţine prin:

- Reducerea HNO_3 la cald cu As_2O_3 şi condensînd vaporii într-un vas răcit:

$$2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4$$

- Descompunerea HNO_2, care se poate obţine din $NaNO_2$ şi H_2SO_4:

$$2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = 2HNO_2 + 2NaHSO_4$$
$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

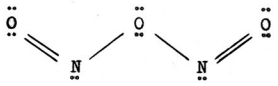
- Reducerea acidului azotic cu cupru:

$$6HNO_3 + 2Cu = N_2O_3 + 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Proprietăţi fizice. Lichid albastru, instabil, care disociază uşor:

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$$

Se poate solidifica formînd cristale albastre. Structura lui electronică este următoarea:



Proprietăţi chimice. Se comportă ca o anhidridă, reacţionînd cu bazele şi oxizii metalici, formînd azotiţi:

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$
$$N_2O_3 + BaO = Ba(NO_2)_2$$

Sub 0^oC trioxidul de azot formează cu apa HNO_2:

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$$

Bioxidul de azot NO_2 (hipoazotida) se obţine în laborator prin descompunerea termică a azotatului de plumb:

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + PbO + 1/2\ O_2$$

iar în industrie, prin oxidarea oxidului de azot:

$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2$$

Proprietăţi fizice. Gaz brun-roşcat, cu miros neplăcut, otrăvitor, se lichefiază uşor la +22°C, trecînd într-un lichid brun. Se solidifică la -10°C, formînd cristale incolore. Schimbarea culorii se datoreşte dimerizării bioxidului.

Proprietăţi chimice. Este stabil peste 150°C; sub această temperatură, 2 molecule se unesc pentru a forma tetroxidul:

$$2NO_2 \underset{\text{peste } 150^\circ}{\overset{\text{sub } 150^\circ}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

la 200°C începe disocierea în NO şi O_2, fiind completă la 650°C.

Reacţionează cu apa, formînd HNO_2 şi HNO_3, deci este o anhidridă mixtă:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

Cu hidroxizii formează azotiţi şi azotaţi:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

Este oxidant energic; C, P, S şi K ard puternic în atmosferă de NO_2. Prin încălzirea Na, Mg, Cu cu NO_2 se formează oxizi sau azotaţi. Cu hidrogenul reacţionează în prezenţa Pt, formînd NH_3:

$$NO_2 + 7/2\ H_2 = NH_3 + 2H_2O$$

Atacă globulele roşii şi acţionează asupra muşchilor inimii.

Pentoxidul de azot N_2O_5 (anhidrida azotică) nu se poate obţine prin oxidarea oxizilor inferiori decît în atmosferă de ozon. Se prepară prin deshidratarea HNO_3, în prezenţa P_2O_5:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

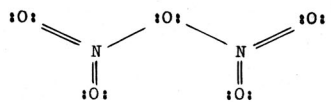
Distilînd acest amestec în vid la temperatura camerei şi prinzînd vaporii de N_2O_5 într-un vas răcit puternic, se solidifică. Este solid, incolor, stabil la temperaturi joase. Oxidant puternic, reacţionează cu apa formînd HNO_3:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

La temperatura obişnuită se descompune:

$$N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

Structura electronică a pentoxidului de azot este:

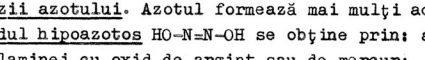


Peroxooxidul de azot NO_3 se obţine prin acţiunea descărcărilor electrice asupra amestecului de NO_2 şi oxigen:

$$NO_2 + 1/2\ O_2 = NO_3$$

Acizii azotului. Azotul formează mai mulţi acizi:

Acidul hipoazotos HO-N=N-OH se obţine prin: a) oxidarea hidroxilaminei cu oxid de argint sau de mercur:



b) condensarea hidroxilaminei cu acid azotos:

$$HO - N = O + H_2N - OH = HO - N = N - OH + H_2O$$

Este cristalin, incolor, acid slab, explodează prin încălzire, descompunîndu-se în N_2O şi H_2O. Mai stabile sînt sărurile lui, hipoazotiţii, care-s greu solubili, exceptînd cei alcalini.

Acidul azotos HNO_2 se obţine numai în soluţii diluate, la temperatură joasă, tratînd o soluţie apoasă şi rece de azotit cu o cantitate echivalentă de acid:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = HNO_2 + NaHSO_4$$

Se mai poate obţine prin dizolvarea oxizilor de azot în apă în absenţa aerului, sub 0^oC:

$$NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$$

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Întrebuinţări. Este cunoscut numai în soluţii apoase diluate şi reci. Sub acţiunea căldurii suferă o reacţie de oxido-reducere cu formare de HNO_3 şi NO:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Datorită acestei însuşiri de a fi concomitent oxidat şi redus, el poate funcţiona atît ca oxidant cît şi ca reducător.

Faţă de oxidanţi puternici, ca: $KMnO_4$, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$, se comportă ca reducător:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

$$PbO_2 + H_2SO_4 + HNO_2 = PbSO_4 + HNO_3 + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3HNO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3HNO_3 + 4H_2O$$

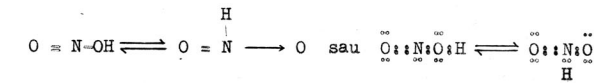
Faţă de reducători puternici, ca: KJ, H_2S, H_2SO_3 se comportă ca oxidant:

$$2HNO_2 + 2KJ + H_2SO_4 = J_2 + 2NO + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2HNO_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

$$HNO_2 + 3H_2S = NH_3 + 3S + 2H_2O$$

Acidul azotos are două forme tautomere:



Este acid slab, sărurile lui -azotiţii- sînt mai stabile şi se obţin trecînd oxizi de azot prin soluţie de hidroxid alcalin:

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

Acidul azotos şi azotiţii se folosesc în industria coloranţilor şi a medicamentelor.

Acidul azotic HNO_3

Stare naturală. Se găseşte în sol sub formă de azotaţi de Na, K, NH_4, Ca, provenind din oxidarea amoniacului.

Preparare. Pentru obţinerea lui se cunosc mai multe metode industriale: a) Prin oxidarea catalitică a NH_3 (procedeu care s-a impus ca urmare a dezvoltării fabricării sintetice a NH_3), care decurge în două faze:

- oxidarea NH_3 în prezenţă de catalizator.
- absorbţia vaporilor nitroşi şi transformarea lor în acid.

Oxidarea NH_3 se face trecînd un amestec de NH_3 şi aer încălzit în anumite proporţii, peste o reţea fină de Pt-Rd sau mai bine Pt-Os (care-i mai rezistentă, cu activitate catalitică mai îndelungată şi cu randament mai mare), la temperatură ridicată:

$$2NH_3 + 5/2\ O_2 = 2NO + 3H_2O$$

Reacţia fiind exotermă, temperatura se menţine de la sine la 800°C. Contactul amestecului amoniac-aer pe catalizator trebuie să fie cît mai scurt, deoarece NO format la temperatură aşa de mare se descompune imediat în elemente.

Oxidul obţinut se oxidează mai departe la NO_2:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2,$$

care cu apa formează acidul azotic:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Schema instalaţiei industriale de obţinere a vaporilor nitroşi este înfăţişată în figura 37. Amoniacul, amestecat cu aer, filtrat de impurităţi mecanice prin tuburi de ceramică şi încălzit la 300°C, intră în reactor, pe care îl străbate trecînd prin reţeaua de platin-osmiu, unde se produce oxidarea NH_3 pînă la NO. Monoxidul de azot cald, care iese din aparatul de contact, este introdus în schimbătorul de căldură, unde se răceşte pînă la 500°C, iar după aceea într-un cazan de aburi (pentru utilizarea căldurii) şi în răcitoare speciale.

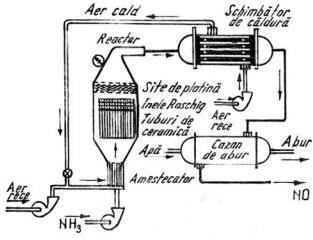


Fig.37

Absorbţia vaporilor nitroşi se face în turnuri de reacţie în care gazele nitroase întîlnesc un contracurent de HNO_3 diluat, unde are loc oxidarea NO la NO_2 şi combinarea lui cu apă. Acidul obţinut din turnuri conţine 50-55% HNO_3. Concentrarea se realizează prin distilare în prezenţa H_2SO_4.

În ultima vreme, prin sinteză directă se obţine HNO_3 de 98%, prin reacţia dintre NO_2 lichid şi apă sau HNO_3 diluat în prezenţa oxigenului, la presiune de 50 at şi 75°C. Reacţia decurge conform ecuaţiei:

$$N_2O_4 + 1/2\ O_2 + H_2O = 2HNO_3$$

b) Din salpetru. Metodă veche şi se aplică acolo unde se găseşte salpetru. Prepararea se face din $NaNO_3$ şi H_2SO_4, în retorte încălzite, iar vaporii rezultaţi sînt spălaţi într-un turn umplut cu material poros şi apoi condensaţi în vase de porţelan:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$

Temperatura nu trebuie să fie mai mare de 120-150°C, pentru a evita descompunerea HNO_3. Acest procedeu, precum şi cel al arcului electric au fost aproape complet părăsite.

Proprietăţi fizice. Pur, este lichid incolor, fumegător, cu d = 1,54. Fierbe la 84°C şi se solidifică la -41°C. Se dizolvă în apă în orice proporţie. Formează amestec azeotrop la concentraţie de 59,2%, cu temperatura de fierbere 121,8°C. La concentraţie de 96-98% fumegă în aer, formînd cantitate mare de NO_2, de unde şi numele de fumans.

Proprietăţi chimice. Întrucît la aer şi lumină se descompune chiar la temperatura obişnuită:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + 1/2\ O_2$$

iar NO_2 format rămîne dizolvat în HNO_3, acesta se colorează în galben. De aceea, pentru a nu se descompune, HNO_3 trebuie păstrat în sticle brune şi la întuneric.

Acidul azotic este un acid tare şi puternic oxidant. Ca toţi acizii, reacţionează cu oxizii bazici, bazele şi sărurile, formînd azotaţi.

Nemetalele sînt oxidate pînă la acizi:

$$3C + 4HNO_3 = 4NO + 3CO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

$$3P_4 + 20\ HNO_3 + 8H_2O = 12H_3PO_4 + 20\ NO$$

Metalele, în afară de aur şi platină, sînt oxidate la oxizi, eventual la azotaţi, dacă oxizii sînt solubili în acid azotic.

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$

$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Aurul şi platina nu sînt atacate de HNO_3. Această însuşire este folosită la recunoaşterea cuprului în prezenţa aurului. Dacă se picură HNO_3 pe obiectul ce conţine şi cupru, va

apărea o coloraţie verde, datorită $Cu(NO_3)_2$, în timp ce aurul nu reacţionează.

Fierul, cromul şi aluminiul nu sînt atacate de HNO_3 concentrat, aluminiul nici chiar de HNO_3 diluat; ele devin pasive prin formarea unui strat izolator de oxid. De aceea, la fabricarea şi transportarea lui se pot folosi vase de fier, oţel, aluminiu.

Acidul azotic oxidează acizii halogenaţi. Interesantă este acţiunea lui asupra acidului clorhidric:

$$HNO_3 + 3HCl = 2Cl + NOCl + 2H_2O$$

Amestecul format din 1 parte HNO_3 şi 3 părţi HCl atacă aurul şi platina şi este numit apă regală:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Aceasta se explică prin marea reactivitate a clorului născînd şi a clorurii de nitrozil (NOCl).

Acidul azotic concentrat are acţiune puternic oxidantă asupra compuşilor organici. Lîna, pielea sînt atacate, colorîndu-se în galben (reacţie xantoproteică). În contact mai îndelungat cu pielea, provoacă răni dureroase. Unele substanţe organice formează nitroderivaţi. Astfel, benzenul formează nitrobenzen:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

iar glicerina, triazotatul de gliceril, instabil, descompunîndu-se brusc la lovire sau aprindere, dezvoltînd o cantitate mare de gaze (CO_2, O_2, N_2 şi vapori de apă).

Oxidarea se face uneori cu degajare de căldură, încît substanţa care se oxidează se aprinde. Astfel, turnînd HNO_3 peste terebentină sau rumeguş de lemn, se aprinde.

În prezenţa H_2SO_4 concentrat, acţiunea lui este mult mai energică, deoarece H_2SO_4 reţine apa formată în timpul reacţiei, prin unirea oxigenului din HNO_3 cu hidrogenul compusului organic, menţinîndu-se astfel HNO_3 concentrat. Acest amestec, numit sulfonitric, este mult folosit în sinteze organice.

Trebuie evitat a se inspira vaporii nitroşi, întrucît sînt toxici (atacă globulele roşii).

Sărurile acidului azotic -azotaţii- se obţin prin acţiunea lui asupra metalelor, oxizilor metalici sau hidroxizilor:

$$Ni + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + H_2$$
$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$
$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$$

Întrebuinţări. El este folosit la prepararea azotaţilor (îngrăşăminte agricole); în industria explozivilor, ca: triazotatul de glicerină, din care se prepară dinamita; la obţinerea nitrocelulozei, din care se obţine: fulmicoton (pulbere fără fum), celuloid, colodiu, mătase artificială; la fabricare de acid picric (trinitrofenol), trinitrotoluen (trotilul), cloropicrină (trinitroclormetan).

Acidul azotic se mai foloseşte în industria acidului sulfuric precum şi în industria coloranţilor, în zincografie.

Îngrăşăminte cu azot. După proveniență, îngrăşămintele pot fi naturale sau artificiale. Dintre cele naturale, mai folosite sînt: gunoiul de grajd, gunoaiele oraşelor conţinînd resturi alimentare, făină de oase, guano-ul. Un bun îngrăşămînt natural este şi $NaNO_3$ (salpetrul de Chile). Întrucît îngrăşămintele nu sînt suficiente pentru a reda pămîntului puterea de rodire, a început să se obţină artificial diferiţi compuşi, care, introduşi în sol, îl fertilizează.

În îngrăşămintele artificiale azotul este conţinut sub formă de azotaţi, săruri de amoniu sau amoniac lichid.

În agricultura ţării noastre cele mai folosite îngrăşăminte chimice azotoase sînt: NH_4NO_3 şi nitrocalcarul, numit calcamonsalpetru, care-i un amestec de 40% $CaCO_3$ şi 60% NH_4NO_3 şi folosit la îngrăşarea terenurilor acide. Calcarul neutralizează aciditatea solului, care ar dăuna plantelor, iar NH_4NO_3 ajută la dezvoltarea culturilor. Se mai folosesc ca îngrăşăminte: $(NH_4)_2SO_4$, $CaCN_2$ (varazotul) şi ureea. Comparativ cu celelalte îngrăşăminte azotoase, ureea are cel mai mare conţinut în azot.

În ultimii ani, în ţara noastră, industria îngrăşămintelor cu azot a luat o rapidă dezvoltare.

4. FOSFORUL

Stare naturală. Fosforul, din cauza marii lui afinităţi pentru oxigen, se găseşte în natură numai sub formă de compuşi în fosforite, fosfat tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$; apatite: fluor apatită $Ca_5[(PO_4)_3F]$, clor apatită $Ca_5[(PO_4)_3Cl]$; hidroxiloapatită $Ca_5[(PO_4)_3OH]$; vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ şi altele.

Fosforul constituie materia de bază din oase, dinţi, păr, unghii a vertebratelor (în proporţie de 4%). De asemenea, zăcămintele provenind din resturi de păsări marine (care se hrănesc cu peşti ale căror schelete sînt bogate în fosfor) şi din depozitele mari de excremente ale acestora, numite guano, conţin, în afară de compuşi cu azot, foarte mult fosfor sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$. Asemenea zăcăminte se găsesc în Peru. Sub acţiunea apei şi CO_2, zăcămintele de guano au suferit transformări chimice, fosforul trecînd în săruri insolubile, iar celelalte elemente în săruri solubile, antrenate cu timpul de ape. În felul acesta, zăcămintele s-au îmbogăţit în fosfor.

În afară de fosforul legat anorganic, se mai găseşte în corpul animalelor şi plantelor fosfor legat organic, ca în: fosfatite (derivaţi ai grăsimilor), fosfoproteide (caseina, gălbenuş de ouă), cerebroside (creier, măduvă), acizi nucleici etc.

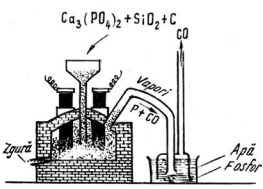


Fig.38

Preparare. Fosforul se prepară prin încălzirea în cuptor electric (fig.38), la peste 1 300°C, a unui amestec format fie din fosforit, fie din apatit sau cenuşă de oase, cu nisip şi cărbune. La temperatura cuptorului SiO_2 eliberează P_2O_5, care este apoi redus de cărbune la fosfor:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = P_2O_5 + 3CaSiO_3$$
$$2P_2O_5 + 10C = P_4 + 10\,CO$$

Datorită temperaturii din cuptor, fosforul trece în vapori, distilă şi se condensează în vase cu apă. Silicatul de calciu formează zgura, care se evacuează pe măsura formării ei.

Proprietăţi fizice. Fosforul prezintă 4 modificaţii alotrope: fosforul alb, roşu, violet şi negru.

- Fosforul alb se obţine prin răcirea bruscă a vaporilor de fosfor. Este cristalin, translucid, incolor, moale ca ceara, încît poate fi tăiat cu cuţitul, însă sub apă, din cauza pericolului de aprindere (p.t. = 44°C, iar p.f. = 281°C), d=1,82. Se aprinde foarte uşor în aer (40°), insolubil în apă, uşor solubil în CS_2, eter, benzen şi grăsimi, este toxic şi cu timpul trece în fosfor roşu, forma stabilă.

- Fosforul roşu se obţine încălzind fosforul alb la 260-300°C, în absenţa aerului în vase de fier. Este amorf, roşu, dur, insolubil în CS_2, eter, benzen şi grăsime (d=2,2). La temperatura obişnuită, nu se combină cu oxigenul din aer. Se aprinde abia la 400°C şi nu este toxic. Prin încălzire puternică trece în vapori, care răciţi se transformă în fosfor alb. Proprietăţile fosforului roşu face să fie folosit la fabricarea chibriturilor, în locul celui alb.

- Fosforul violet se obţine prin dizolvarea fosforului alb în plumb topit, răcirea topiturii şi îndepărtarea plumbului prin dizolvare în acid azotic.

- Fosforul negru se obţine prin încălzirea fosforului alb la 200°C sub presiune de 12 000 at. Are aspect metalic, unsuros la pipăit, conduce căldura şi electricitatea. Este dur, casant, insolubil în CS_2.

Prin răcirea vaporilor obţinuţi din orice varietate se obţine fosfor alb.

Molecula fosforului la temperatură obişnuită este tetraatomică:

$$P_4 \overset{800^\circ C}{\rightleftharpoons} 2P_2 \overset{2\,000^\circ C}{\rightleftharpoons} 4P$$

Proprietăţi chimice. Fosforul alb este modificaţia cea mai instabilă, dar cea mai reactivă. Se oxidează uşor în aer, acoperindu-se cu un strat subţire de oxid, care-i schimbă culoarea în galben. Reacţia este însoţită de lumină, fenomen numit chemiluminescenţă. Oxidarea poate avea loc violent, cînd fosforul se aprinde, de aceea el se păstrează sub apă. Prin oxidare lentă, în cantitate limitată de aer, se obţine trioxid:

$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$$

iar cu exces de aer oxidarea duce la pentoxid:

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Avînd afinitate mare pentru oxigen, fosforul este puternic reducător. Astfel, acidul sulfuric este redus la SO_2, iar acidul azotic la NO_2, fosforul oxidîndu-se la acid fosforic:

$$10H_2SO_4 + P_4 = 10SO_2 + 4H_3PO_4 + 4H_2O$$

$$20\ HNO_3 + P_4 = 20\ NO_2 + 4H_3PO_4 + 4H_2O$$

Cu halogenii se combină violent, formînd tri- şi pentahalogenuri de fosfor. Astfel, cu clorul reacţia se produce cu lumină:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

$$P_4 + 10\ Cl_2 = 4PCl_5$$

Cu sulful reacţionează energic la încălzire, formînd tri sau pentasulfură de fosfor:

$$P_4 + 6S = 2P_2S_3$$

$$P_4 + 10S = 2P_2S_5$$

La încălzire cu unele metale formează fosfuri:

$$P_4 + 6Ca = 2Ca_3P_2$$

$$P_4 + 4Al = 4AlP$$

$$P_4 + 6Cu = 2Cu_3P_2$$

Prin încălzire cu vapori de apă sau cu acid azotic formează acid fosforic:

$$P_4 + 16\ H_2O = 4H_3PO_4 + 10\ H_2$$
$$3P_4 + 20\ HNO_3 + 8H_2O = 12\ H_3PO_4 + 20\ NO$$

Cu soluţie concentrată de NaOH la cald, fosforul este concomitent redus şi oxidat:

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2 \text{ (hipofosfit)}.$$

Fosforul alb este foarte toxic: 0,1 g produce moartea. Ca antidot se administrează soluţie foarte diluată de $CuSO_4$, care transformă fosforul în Cu_3P_2 inofensivă. Vaporii de fosfor inspiraţi mai mult timp atacă oasele maxilarelor, producînd necroză fosforică.

Întrebuinţări. Fosforul alb, fiind toxic, nu mai este folosit la fabricarea chibriturilor. El a fost înlocuit cu fosforul roşu. Fosforul alb se foloseşte la obţinerea H_3PO_4, a clorurilor, fosfurilor şi la preparate farmaceutice; la fabricarea proiectilelor incendiare şi în metalurgie la prepararea unor aliaje de cupru, staniu, fier.

Combinaţiile fosforului cu hidrogenul

Se cunosc 2 compuşi cu hidrogenul: unul gazos şi altul lichid.

Hidrogenul fosforat gazos sau fosfina PH_3 se prepară:

- din elemente la 300°C şi presiune ridicată:

$$P_4 + 6H_2 = 4PH_3$$

- prin descompunerea fosfurilor cu apă sau cu acizi diluaţi:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$
$$AlP + 3HCl = PH_3 + AlCl_3$$

- din fosfor şi hidroxid alcalin la cald.

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros de usturoi, otrăvitor. Se dizolvă bine în apă, dar nu reacţionează cu ea.

Proprietăţi chimice. Se aprinde în aer de la sine şi arde cu flacără verde, formînd nori denşi de pentoxid:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

Un amestec de fosfină şi clor explodează :

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl$$

Este reducător puternic. Sărurile metalelor grele în soluţii apoase sînt reduse la metal. Formează aşa-numitele săruri de fosfoniu, ca: PH_4Cl; PH_4Br; $(PH_4)_2SO_4$, însă mai puţin stabile ca cele de amoniu. Halogenurile de fosfoniu se descompun în fosfină şi acid halogenat (ambii reducători);de aceea, sărurile de fosfoniu sînt reducători:

$$PH_4J = PH_3 + HJ$$

Hidrogenul fosforat lichid sau difosfina P_2H_4 (H_2P-PH_2). Se formează întotdeauna la descompunerea fosfurilor cu apă,alături de fosfină, în cantităţi mici. Cum între punctele de fierbere a acestora există un interval mare, se pot separa.

Lichid incolor, se aprinde singur în aer:

$$P_2H_4 + 7/2\ O_2 = P_2O_5 + 2H_2O$$

La lumină se descompune, disproporţionîndu-se în fosfină şi fosfor:

$$6P_2H_4 = 8PH_3 + P_4$$

Nu reacţionează cu acizii şi nu formează săruri.

Combinaţiile halogenate ale fosforului

Aceşti compuşi se formează prin acţiunea directă a halogenilor asupra fosforului alb. Se cunosc: PF_3 şi PF_5 gaz;PCl_3 lichid; PCl_5 solid; PBr_3 lichid; PBr_5 solid; PJ_3 solid.

Importanţă practică o au numai compuşii cu clorul.

Triclorura de fosfor PCl_3 se obţine din acţiunea clorului uscat asupra fosforului alb:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

Lichid incolor, fumegă la aer, cu miros caracteristic pătrunzător şi acţiune lacrimogenă. Vaporii sînt toxici. Cu apa hidrolizează:

$$PCl_3 + 3HOH \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3HCl$$

Pentaclorura de fosfor PCl_5 se obţine prin acţiunea clorului în exces asupra fosforului alb sau din triclorură de fosfor şi clor:

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Este cristalină, albă, se descompune la încălzire în PCl_3 şi Cl_2. Este mai reactivă ca triclorura şi este folosită ca agent de clorurare.

Reacţionează cu apa, formînd oxiclorura de fosfor:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl,$$

iar oxiclorura de fosfor cu apa formează acid fosforic:

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

Oxiclorura de fosfor $POCl_3$. Lichid incolor, miros caracteristic, fumegă în aer şi cu apă formează acid fosforic.

Halogenuri mixte. Se cunosc halogenuri mixte atît cu fosfor trivalent cît şi cu pentavalent: PF_2Cl; PF_3Cl_2; PCl_3Br_2; PBr_3Cl_2.

Oxizii fosforului

Trioxidul de fosfor (anhidrida fosforoasă) P_2O_3 se formează prin oxidarea fosforului cu o cantitate limitată de aer:

$$P_4 + 3\ O_2 = 2P_2O_3$$

Este cristalin, alb, se oxidează încet la aer (autooxidare) cu luminescenţă, trecînd în pentoxid:

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Reacţionează cu apa la rece, formînd acid fosforos:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

iar la cald acid fosforic şi fosfină:

$$2P_2O_3 + 6H_2O = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Cu acidul clorhidric formează acid fosforos:

$$P_2O_3 + 3HCl = H_3PO_3 + PCl_3$$

Trioxidul de fosfor este un reducător puternic. Obişnuit, molecula lui este dimeră, P_4O_6.

Tetroxidul de fosfor P_2O_4 se obţine prin încălzirea trioxidului la peste 210°C:

$$8P_2O_3 = 6P_2O_4 + P_4$$

Este cristalin, reacţionează cu apa, formînd acid fosforic şi fosforos fiind considerată ca anhidridă mixtă:

$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$$

Pentoxidul de fosfor P_2O_5 se obţine prin arderea fosforului în exces de aer:

$$P_4 + 5\ O_2 = 2P_2O_5$$

sau prin oxidarea P_2O_3:

$$P_2O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow P_2O_4 \xrightarrow{+\ 1/2\ O_2} P_2O_5$$

Este cristalin, alb, la încălzire sublimă fără a se topi. În stare gazoasă are formula P_4O_{10}

Cu apă puţină şi rece formează acid meta- sau pirofosforic:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$$

iar cu exces de apă şi la cald formează acid fosforic:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Fiind foarte avid de apă, o absoarbe din diferite substanţe:

$$P_2O_5 + H_2SO_4 = SO_3 + 2HPO_3$$
$$P_2O_5 + 2HNO_3 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Este cel mai puternic deshidratant cunoscut. Se foloseşte ca agent de uscare, deshidratare şi la obţinerea fosforului.

Acizii fosforului

Clasa ortoacizilor H_3PO_n (n = 2, 3, 4, 5) cuprinde:

H_3PO_2 acid hipofosforos

H_3PO_3 acid fosforos

H_3PO_4 acid fosforic

H_3PO_5 acid peroximonofosforic

Clasa metaacizilor HPO_{n-1} (n = 3, 4) cuprinde:

HPO_2 acid metafosforos

HPO_3 acid metafosforic

Clasa diacizilor $H_4P_2O_n$ (n = 5, 6, 7, 8) cuprinde:

$H_4P_2O_5$ acid difosforos (pirofosforos)

$H_4P_2O_6$ acid hipofosforic

$H_4P_2O_7$ acid pirofosforic

$H_4P_2O_8$ acid peroxidifosforic

Ortoacizi

Acidul hipofosforos H_3PO_2 se prepară din sarea lui de bariu:

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_2 + BaSO_4$$

Se filtrează, se îndepărtează $BaSO_4$, iar soluţia se concentrează în vid.

Proprietăţi. Este cristalin, incolor, monobazic destul de puternic.

Atît acidul cît şi sărurile lui, hipofosfiţii, se dizolvă uşor în apă. Acidul hipofosforos formează cu apa acid fosforos sau fosforic:

$$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$$
$$H_3PO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 2H_2$$

Datorită acestei însuşiri, este folosit ca reducător. Astfel, pune în libertate metalele grele (Ag, Cu, Au, Hg, Bi) din soluţiile sărurilor lor:

$$H_3PO_2 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + H_3PO_3 + 2HNO_3$$

Acidul fosforos H_3PO_3 se obţine din acţiunea apei asupra P_2O_3:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3PO_3$$

sau prin hidroliza triclorurii de fosfor:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3HCl$$

Proprietăţi. Este cristalin, incolor, foarte solubil în apă. Sub acţiunea căldurii suferă reacţie de disproporţionare, cu formare de acid fosforic şi fosfină:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Cu toate că în moleculă sînt 3 hidrogeni, numai 2 sînt disociabili; deci este un acid bibazic:

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+ ;$$
$$H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H^+$$

Formează două feluri de săruri: fosfiţi acizi $Me^{I}H_2PO_3$ şi fosfiţi neutri $Me^{I}_2HPO_3$.

Acidul fosforos este reducător energic; astfel poate separa Cu, Ag, Au din soluţiile sărurilor lor, el oxidîndu-se la acid fosforic:

$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + H_3PO_4 + 2HNO_3$$

Acidul fosforic H_3PO_4 se obţine prin:

a) acţiunea apei asupra pentoxidului de fosfor:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

b) hidroliza pentaclorurii de fosfor:

$$PCl_5 + 4H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 5HCl$$

c) hidroliza oxiclorurii de fosfor:

$$POCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 3HCl$$

d) pur, se obţine prin oxidarea fosforului cu acid azotic:

$$3P_4 + 20\ HNO_3 + 8H_2O = 12\ H_3PO_4 + 20\ NO$$

şi prin acţiunea vaporilor de apă asupra vaporilor de fosfor:

$$P_4 + 16\ H_2O = 4H_3PO_4 + 10\ H_2$$

Industrial, se obţine prin acţiunea H_2SO_4 asupra $Ca_3(PO_4)_2$, provenit fie din minerale, fie din făină de oase:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

Proprietăţi fizice. La temperatura obişnuită şi în stare pură este cristalizat, alb, delicvescent cu punct de topire 42°C. Se dizolvă în apă în orice proporţie, cu dezvoltare de căldură, soluţia având caracter acid. Fiind higroscopic, obişnuit se găseşte sub formă de lichid siropos. El poate fi cristalizat prin răcire puternică. Este singurul compus al fosforului care nu-i otrăvitor şi cel mai stabil dintre acizii fosforului.

Proprietăţi chimice. Acidul fosforic este redus la fosfor, de cărbune, la temperatură ridicată:

$$4H_3PO_4 + 10\,C = P_4 + 10\,CO + 6H_2O$$

Prin încălzire puternică trece în acid pirofosforic şi metafosforic:

$$2H_3PO_4 \overset{250^\circ C}{\rightleftharpoons} H_2O + H_4P_2O_7 \overset{400^\circ C}{\rightleftharpoons} 2HPO_3 + H_2O$$

Acidul fosforic, deşi mai slab ca acizii azotic şi sulfuric, fiind mai puţin volatil, îi scoate pe aceştia la cald din sărurile lor.

Este acid tribazic de tărie mijlocie. Eliminarea primilor doi hidrogeni se face uşor în soluţie apoasă; ultimul nu se elimină în soluţie apoasă.

Întrebuinţări. Este folosit în industria farmaceutică, ca mordant, stabilizant pentru H_2O_2 şi la prepararea chiturilor dentare.

Acidul fosforic, fiind acid tribazic, formează 3 serii de săruri:

- fosfaţi primari sau bibazici $Me^{I}H_2PO_4$
- fosfaţi secundari sau monoacizi $Me^{I}_2HPO_4$
- fosfaţi terţiari sau neutri $Me^{I}_3PO_4$

La încălzire, fosfaţii se comportă diferit; astfel, fosfaţii primari trec în metafosfaţi prin pierdere de apă:

$$Me^{I}H_2PO_4 = Me^{I}PO_3 + H_2O$$

Fosfaţii secundari pierd apa şi trec în pirofosfaţi:

$$2\overset{I}{Me_2}HPO_4 = \overset{I}{Me_4}P_2O_7 + H_2O$$

iar fosfaţii terţiari rămîn neschimbaţi. Toţi fosfaţii alcalini sînt solubili în apă. Dintre ceilalţi fosfaţi, numai fosfaţii primari sînt solubili în apă.

Dintre fosfaţii secundari, $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$; $(NH_4)_2HPO_4$ se folosesc ca reactivi în laborator, iar $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ serveşte pentru obţinerea perlelor, în analiza calitativă pe cale uscată. La încălzire, fosfatul secundar de amoniu şi sodiu pierde amoniac şi apă, rămînînd o sticlă transparentă de metafosfat de sodiu:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

care dizolvă oxizii metalici, formînd ortofosfaţi coloraţi caracteristic:

$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4$$

Dintre fosfaţii alcalini cu importanţă tehnică este $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$. Este cristalin, alb şi hidrolizează în apă. Este folosit la dedurizarea apei şi ca praf de spălat.

Amestecurile de fosfat primar şi secundar de sodiu sau potasiu se folosesc ca soluţii-tampon.

Dintre fosfaţii naturali, un rol important pentru obţinerea îngrăşămintelor îl are $Ca_3(PO_4)_2$. Dar acesta, fiind insolubil, nu poate fi asimilat de plante, de aceea se transformă tratînd fosforitele, apatitele sau făina de oase cu acid sulfuric:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Acest produs este cunoscut sub denumirea de <u>superfosfat normal</u> (16–20% P_2O_5). Cum el conţine, pe lîngă ghips, şi fosfaţi bi- şi tricalcici compuşi cu magneziu, aluminiu, fier, impurităţi provenite din materia primă, se prepară mai bine <u>superfosfatul triplu</u> cu un conţinut de 46–48% P_2O_5:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2SO_4 = 4H_3PO_4 + 6CaSO_4$$
$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Un alt îngrăşămînt cu fosfor este precipitatul, în compoziţia căruia intră $CaHPO_4 \cdot H_2O$. El se obţine ca produs secundar la fabricarea cleiului de oase şi a gelatinei. Oasele măcinate şi degresate sînt tratate întîi cu HCl, care solubilizează carbonaţii de calciu şi pune în libertate H_3PO_4, care tratat apoi cu lapte de var se transformă în $CaHPO_4$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 + 8HCl = 2H_3PO_4 + 4CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O$$

Precipitatul cristalin se separă de lichid şi se usucă cu grijă, pentru a nu se îndepărta apa de cristalizare, deoarece sub această formă este asimilat bine de plante. Conţine 35-42% P_2O_5 şi se foloseşte ca îngrăşămînt în terenurile acide şi pentru îngrăşarea vitelor şi a păsărilor. Tot ca îngrăşămînt se poate folosi şi făina Thomas $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2SiO_4]$, obţinută în industria fierului, însă este greu asimilată de plante.

De multe ori se folosesc îngrăşăminte mixte cu fosfor şi azot. Îngrăşămîntul cu 30% $NH_4H_2PO_4$ şi 70% $(NH_4)_2HPO_4$ se numeşte amofos. Dacă acesta conţine şi KNO_3, se numeşte nitrofos şi este un îngrăşămînt mai bun, întrucît conţine potasiu, fosfor şi azot.

Acidul peroximonofosforic H_3PO_5 se obţine prin acţiunea apei oxigenate asupra pentoxidului de fosfor:

$$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$$

sau prin hidroliza acidului peroxidifosforic:

$$H_4P_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_5 + H_3PO_4$$

Este stabil numai în soluţii diluate. Pune iodul în libertate din soluţii acide, oxidează sărurile de Mn (II) la Mn(VII).

Metaacizii

Acidul metafosforos HPO_2 se obţine prin oxidarea lentă a fosfinei:

$$PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$$

Este cristalin, cu apa trece în acid fosforos:

$$HPO_2 + H_2O = H_3PO_3$$

Acidul metafosforic HPO_3 se obţine prin încălzirea acidului ortofosforic sau pirofosforic:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons HPO_3 + H_2O$$

$$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons HPO_3 + H_3PO_4$$

Se mai obţine din P_2O_5 cu apă rece (puţină), sau prin încălzirea fosfatului secundar de amoniu:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

$$(NH_4)_2\,HPO_4 = HPO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Este sticlos, se topeşte la 40°C şi sublimă fără descompunere. În realitate, molecula lui este sub formă polimeră $(HPO_3)_n$. Se dizolvă în apă rece, soluţia devenind acidă.

Sărurile lui -metafosfaţii- se obţin prin încălzirea fosfaţilor primari sau a pirofosfaţilor acizi. Aşa se obţine hexametafosfatul:

$$6NaH_2PO_4 = (NaPO_3)_6 + 6H_2O$$

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O$$

Metafosfaţii alcalini sînt solubili în apă; mai important este hexametafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_6$, care se întrebuinţează la epurarea apelor, întrucît formează cu Ca^{2+} un compus insolubil.

Metafosfatul de sodiu formează, prin topire, cu oxizii unor metale, fosfaţi micşti, coloraţi diferit:

$$NaPO_3 + CoO = NaCoPO_4 \text{ (albastru)}.$$

Bazat pe această însuşire se foloseşte la recunoaşterea metalelor pe cale uscată (perla de fosfor) şi în ceramica fină.

Diacizii

Acidul difosforos (pirofosforos) $H_4P_2O_5$ se obţine din PCl_3 şi H_3PO_3, prin agitare, la 40°C. Este cristalin şi se topeşte la 38°C.

Acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$ se formează în cantităţi mici la oxidarea fosforului cu oxigen:

$$P_4 + 4O_2 + 4H_2O = 2H_4P_2O_6$$

Acidul liber se obţine din sarea lui de bariu cu H_2SO_4 sau din cea de plumb, cu hidrogen sulfurat.

$$Ba_2P_2O_6 + 2H_2SO_4 = H_4P_2O_6 + 2BaSO_4$$
$$PbH_2P_2O_6 + H_2S = H_4P_2O_6 + PbS$$

Se filtrează, iar soluţia se evaporă în vid la 30°C, cînd se obţin cristale incolore hidratate $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$.
Este acid tetrabazic de tărie mijlocie. În soluţie apoasă se descompune:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$$

Acidul hipofosforic este reducător, dar mai slab ca acidul fosforos.

Acidul pirofosforic sau difosforic $H_4P_2O_7$ se poate obţine prin încălzirea acidului fosforic:

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O$$

Pur, se obţine din sarea lui de plumb cu H_2S:

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$$

Se filtrează şi se concentrează în vid. Se mai poate obţine din acid fosforic şi oxiclorură de fosfor:

$$5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$$

În stare anhidră este sticlos, incolor. Se dizolvă în apă, imprimînd soluţiei caracter puternic acid.

Sărurile lui -pirofosfaţii- se obţin prin încălzirea fosfaţilor secundari:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O,$$

sau prin încălzirea fosfaţilor micşti:

$$2Me^{II}NH_4PO_4 = Me^{II}_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O \quad (Me = Mg, Zn, Mn, Co)$$

Acidul peroxidifosforic $H_4P_2O_8$ se obţine prin oxidarea electrolitică a fosfaţilor sau din acid pirofosforic şi H_2O_2:

$$H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$$

Acidul peroxidifosforic hidrolizează puternic cu apa:

$$H_4P_2O_8 + HOH \rightleftharpoons H_3PO_5 + H_3PO_4$$

Sărurile lui -peroxidifosfaţii- se obţin prin oxidarea anodică a fosfaţilor secundari şi sînt mai stabili ca acidul. Au însuşiri oxidante.

Fosfurile metalice

Se obţin direct din fosfor şi metal sau din reducerea fosfaţilor cu cărbune:

$$P_4 + 6Cu = 2Cu_3P_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8\,CO$$

Fosfurile alcaline şi alcalino-pămîntoase hidrolizează uşor, formînd fosfină. Fosfurile au importanţă în industria metalurgică. Pentru unele aliaje, mici cantităţi de fosfură îmbunătăţesc calităţile mecanice ale acestora; astfel, Cu_3P_2 pentru aliajele de cupru. Pentru alte aliaje ele dăunează calităţii (Fe_3P_2 pentru oţeluri) şi de aceea trebuie îndepărtate.

Capitolul 15

GRUPA A IV-A PRINCIPALĂ

Această grupă cuprinde: carbonul, siliciul, germaniul, staniul şi plumbul, iar atomii lor au cîte 4 electroni pe ultimul strat (tabela 17).

Tabela 17

Element	Simbol	Nr. atomic	Masa atomică	Greutatea specifică	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Repartizarea electronilor pe straturi						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
Carbon	C	6	12,010	3,51 diamant	-	3850	2	4					4
Siliciu	Si	14	28,06	2,33	1413	-	2	8	4				4
Germaniu	Ge	32	72,60	5,37	958,6	-	2	8	18	4			4;2
Staniu	Sn	50	118,70	7,28	231,8	2362	2	8	18	18	4		4;2
Plumb	Pb	82	207,21	11,34	327,4	1750	2	8	18	32	18	4	4;2

Carbonul şi siliciul au caracter nemetalic pronunţat, întrucît captează uşor 4 electroni pentru a forma octetul, dînd uşor legături covalente cu hidrogenul şi chiar cu ei înşişi, de forma C-C şi Si-Si. Germaniul, staniul şi plumbul au caracter metalic, întrucît cedează uşor cei 4 electroni. Carbonul este numai tetravalent, pe cînd ceilalţi sînt şi bivalenţi. Stabilitatea combinaţiilor bivalente creşte de la germaniu la plumb. Trecerea de la caracterul nemetalic la cel metalic se atribuie creşterii volumului atomic de la carbon la plumb, fapt care determină tendinţa uşoară de a pierde electronii.

Fasc. 16 cda 9918/1966

1. CARBONUL

Stare naturală. Carbonul este unul dintre elementele cele mai răspîndite, deşi formează numai 0,35% din scoarţa pămîntului; el este componentul principal al regnului mineral, precum şi al celui vegetal şi animal. În natură se găseşte atît în stare liberă cît şi combinat. Combinat se găseşte în regnul mineral sub formă de carbonaţi, cum sînt: carbonatul de calciu (calcar) $CaCO_3$; dolomita $CaMg(CO_3)_2$; magnezita $MgCO_3$; sideroza $FeCO_3$; whiterita $BaCO_3$; stronţionita $SrCO_3$; rodocrozita $MnCO_3$; ceruzita $PbCO_3$; smithsonita $ZnCO_3$. De asemenea, în aerul atmosferic se găseşte sub formă de CO_2, provenind din diferite arderi complete naturale sau artificiale. Importanţa cea mai mare o are carbonul în regnul vegetal şi animal, el fiind constituentul principal al compuşilor organici, ca: ţiţei, gaze naturale, cărbune, grăsimi, zahăr, amidon, celuloză etc.

În stare liberă se află sub trei modificaţii alotrope: diamant (cubic), grafit (hexagonal) şi carbonul amorf, numit de obicei cărbune.

Cărbunii se pot clasifica în naturali şi artificiali (tabela 18).

Tabela 18

- Cărbunii naturali
  - Cărbune cristalizat
    - diamant
    - grafit
  - Cărbune de pămînt
    - antracit
    - huila
    - lignit
    - turba
- Cărbuni artificiali
  - Cărbune de lemn (mangal)
  - Cărbune animal
  - Cărbune de oase
  - Negru de fum
  - Cărbune de retortă

Roentghenografic s-a stabilit că diamantul şi grafitul se deosebesc prin structura cristalină, ceea ce face ca şi proprietăţile lor să difere.

- Diamantul se găseşte în pămînt răspîndit în puţine locuri. Este cristalizat în sistemul cubic, cu feţe centrate. În reţeaua diamantului, atomii de carbon sînt astfel aşezaţi încît fiecare atom este înconjurat de alţi 4 atomi (fig.39), la distanţe egale de 1,54 Å. Între aceşti atomi există forţe de atracţie foarte puternice, fiecare dintre cei 4 electroni de valenţă formînd o covalenţă cu cîte un atom vecin. În reţeaua diamantului, distanţa dintre diferite planuri este de 2,05 Å. Această aşezare compactă a atomilor explică de ce diamantul este foarte dur, casant, nu conduce curentul electric şi căldura, are punctul de fierbere şi topire ridicat şi reactivitate chimică foarte scăzută. De obicei este incolor, rareori colorat în negru, galben sau albastru. Spre deosebire de sticlă, este transparent pentru razele X (aşa poate fi identificat). Avînd indice de refracţie mare, dispersează razele de lumină ce-l străbat, dîndu-i însuşiri sclipitoare. Puterea lui sclipitoare (jocurile de lumină) cresc cînd i se fac feţe artificiale, aşezate astfel ca razele de lumină care pătrund în diamant să sufere o reflexie totală. Astfel se obţin briliantele folosite ca pietre de podoabă. Diamantele se măsoară în carate (un carat = 0,205 g).

Fig.39

Din punct de vedere chimic, diamantul este foarte rezistent. Nu-i atacat de acizi sau baze. Încălzit peste 800°C în oxigen arde şi trece integral în bioxid... de carbon.

Diamantul, în afară de folosirea lui ca piatră de podoabă, în special cel impur (negru), se întrebuinţează la confecţionarea instrumentelor pentru perforarea şi şlefuirea materialelor dure. Astfel, cu el se perforează granitul, fonta, oţelul, se taie sticlă şi fire subţiri din metale dure (wolfram), pentru filamentele lămpilor electrice. Se fac instrumente de precizie şi bijuterii.

- Grafitul este mult mai răspîndit în natură decît diamantul şi diferă mult de acesta. Are greutate specifică 2,3 (diamantul 3,5), este opac, cenuşiu, unsuros la pipăit, lasă urme pe hîrtie, conduce căldura şi electricitatea.

Din punct de vedere chimic este mai reactiv decît diamantul. Prin arderea grafitului în oxigen se obţine bioxid de carbon. Căldura de ardere a grafitului este mai mică decît aceea a diamantului, ceea ce dovedeşte că diamantul este modificaţia mai stabilă a carbonului.

Proprietăţile diferite ale grafitului faţă de cele ale diamantului se datoresc deosebirii de structură cristalină. Grafitul cristalizează în sistemul hexagonal, atomii lui fiind aşezaţi în planuri paralele şi distribuiţi în formă de hexagon regulat, cu muchia de 1,45 Å. În acelaşi plan, atomii sînt puternic legaţi, prin covalenţe. Între planuri însă distanţa este de 3,35 Å. Planurile sînt astfel deplasate încît un atom de carbon dintr-un plan este aşezat în direcţia centrului hexagonului planului următor (fig.40). Din această cauză, grafitul clivează şi are duritate mică (1). Prin urmare, spre deosebire de diamant, în care atomul de carbon manifestă patru valenţe îndreptate în cele patru colţuri ale unui tetraedru, la grafit valenţele carbonului sînt îndreptate în special în cele trei direcţii din acelaşi plan.

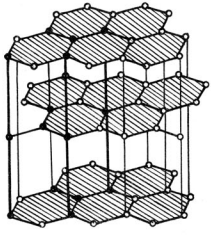


Fig.40

Grafitul se foloseşte la confecţionarea minelor de creion (a căror tărie se modifică prin adăugare de argilă), creuzetelor pentru metalurgie (care suportă variaţii mari de temperatură), la fabricarea electrozilor, la acoperirea tiparelor galvanoplastice, la fabricarea periilor colectorilor, a pastilelor din microfoanele telefonice şi ca lubrifiant.

Proprietăţi chimice. Carbonul are, în general, reactivitate mică la temperatura obişnuită; prin încălzire, activitatea lui creşte, combinîndu-se cu multe substanţe. Astfel, se

combină cu oxigenul, formînd, după cantitatea de oxigen, CO şi CO_2:

$$C + 1/2\ O_2 = CO \qquad C + O_2 = CO_2$$

Reacţionează de asemenea la temperatură ridicată cu sulful, dînd CS_2:

$$C + 2S = CS_2$$

În prezenţa de nichel catalizator, carbonul reacţionează cu hidrogenul, formînd gazul metan:

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Dintre halogeni, reacţionează la temperatura obişnuită doar cu fluorul, formînd tetrafluorura de carbon:

$$C + 2F_2 = CF_4$$

Carbonul reacţionează de asemenea cu azotul, formînd dician:

$$N_2 + 2C = (CN)_2$$

Se combină de asemenea la temperatură ridicată cu borul, siliciul şi metalele, formînd carburi:

$$Si + C = SiC$$
$$4B + C = B_4C$$
$$2C + Ca = CaC_2$$
$$3C + 4Al = Al_4C_3$$

Carbonul este un reducător; formează numeroase combinaţii cu hidrogenul - hidrocarburi -, cu studiul cărora se ocupă chimia organică.

Combinaţiile oxigenate ale carbonului

Carbonul formează cu oxigenul oxizii: CO, CO_2, C_3O_2, importanţă practică avînd doar primii doi.

Oxidul de carbon CO se obţine prin arderea cărbunelui în cantitate limitată de aer, la temperatură înaltă, sau prin reducerea CO_2 cu cărbune înroşit:

$$C + 1/2\ O_2 = CO$$

$$CO_2 + C = 2CO - 38{,}3 \text{ kcal}$$

Reacţia are loc numai la temperatură ridicată, astfel echilibrul este deplasat spre stînga.

Prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune înroşit se obţine un amestec de oxid de carbon şi hidrogen (gaz de apă):

$$C + H_2O \xrightarrow{1\,200^\circ C} CO + H_2$$

$$C + 2H_2O \xrightarrow{900^\circ C} CO_2 + 2H_2$$

În laborator se obţine prin deshidratarea acidului formic sau oxalic cu acid sulfuric:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

Amestecul de gaze se trece prin soluţie concentrată de NaOH, cînd CO_2 este absorbit. Se mai poate obţine încălzind $CaCO_3$ sau $MgCO_3$ cu pulbere de zinc:

$$CaCO_3 + Zn = CO + CaO + ZnO$$

În industrie se obţine prin arderea cărbunelui în generatoare de gaz (gazogene).

Proprietăţi fizice. Gaz, incolor, fără miros şi fără gust, mai uşor decît aerul. Se lichefiază la $-192^\circ C$ şi se solidifică la $-204^\circ C$. Gaz puţin solubil în apă (la $20^\circ C$ în 100 volume apă se dizolvă 2,3 volume CO), dar solubil în alcool. Este toxic pentru organism, deoarece se combină cu hemoglobina din sînge şi formează carboxihemoglobină, împiedicînd-o

să-şi îndeplinească funcţia ei de a transporta oxigenul de la plămîni la ţesuturi.

Proprietăţi chimice. Se oxidează greu. Încălzit la 700°C arde în aer cu o flacără albastră:

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 135 \text{ kcal}$$

Oxidarea se produce mai uşor în prezenţă de catalizatori. Oxidanţi energici ca $KMnO_4$ oxidează CO foarte încet. La temperatura obişnuită CO are reactivitate mică. Astfel, cu apa nu reacţionează, iar cu NaOH abia la 200°C şi 15 atmosfere formează formiat de sodiu:

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa$$

Deci, oxidul de carbon se comportă ca anhidrida acidului formic numai la temperatură ridicată.

Un amestec de CO şi aer aprins detonează asemănător gazului detonant. Caracteristic este puterea lui reducătoare. Astfel, la temperatură înaltă reduce mulţi oxizi metalici pînă la metal:

$$CuO + CO = Cu + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Reduce clorura de paladiu, chiar la temperatură obişnuită:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl$$

Reacţia este folosită la recunoaşterea urmelor de CO.

Cu clorul, sub influenţa luminii sau a cărbunelui activ, formează fosgen:

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

Cu sulful formează la cald oxisulfura de carbon:

$$CO + S = COS$$

Cu metalele formează carbonilii: $Fe(CO)_5$; $Ni(CO)_4$; $Mo(CO)_6$ etc.

Prin hidrogenare catalitică, la temperatură şi presiune, CO se transformă în metan:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

După condiţiile de reacţie, se mai pot obţine alcool metilic, benzine sintetice etc.

Dintre gaze, CO nu este reţinut de cărbunele activ. Un amestec de: MnO_2, CuO, CoO şi Ag_2O, denumit hopcalită, este folosit la măşti speciale contra CO. Pentru dozarea CO se foloseşte soluţia de CuCl amoniacală, cînd se formează compusul $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$.

Întrebuinţări. Se foloseşte drept combustibil sub formă de gaz de generator, gaz de apă sau gaz mixt; la reducerea minereurilor, la obţinerea benzinelor, alcoolilor, aldehidelor şi fosgenului.

Bioxidul de carbon CO_2 (anhidridă carbonică) se găseşte liber în aer în proporţie de 0,03%, ca produs al arderilor. Uneori iese din interiorul pămîntului, în regiuni vulcanice (la Neapole „Grota câinelui") şi în regiuni carbonifere. Combinat, se găseşte sub formă de carbonaţi.

Preparare:

- prin arderea completă a cărbunilor:

$$C + O_2 = CO_2$$

- prin descompunerea termică a carbonaţilor:

$$CaCO_3 \longrightarrow CO_2 + CaO$$

- prin descompunerea la cald a carbonaţilor acizi:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + Na_2CO_3$$

- prin descompunerea carbonaţilor cu acizi:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + H_2O + CaCl_2$$

- prin fermentaţie alcoolică:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Proprietăţi fizice. Gaz, fără culoare, fără miros şi cu gust slab acid. Fiind mai greu decît aerul (d = 1,53), se adună în pivniţe adînci (mai ales acolo unde au loc fermentaţii), în grote, mine; de aceea, cînd se coboară în acestea trebuie luată o lumînare aprinsă, pentru control. Se lichefiază uşor, chiar numai prin presiune (la 56,5 at şi 20°C), păstrîndu-se în cilindri de oţel. Prin destindere, se produce o răcire puternică (-79°C), solidificîndu-se într-o masă albă ca zăpada (zăpada carbonică), ce se volatilizează încet, fiind folosită sub această formă ca mijloc de răcire. Molecula CO_2 are structură simetrică; distanţa între carbon şi oxigen este de 1,13Å.

Proprietăţi chimice. Este solubil în apă (1 l apă dizolvă 0,28 l CO_2, la 20°C), soluţia avînd reacţie slab acidă. Bioxidul de carbon, fiind anhidridă, reacţionează cu oxizi bazici sau baze, formînd carbonaţi:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Această reacţie este folosită la identificarea lui. Bioxidul de carbon este foarte stabil. Numai la temperatură înaltă se disociază:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\ O_2 - 67,6\ kcal$$

putînd reacţiona cu metale puternic electropozitive (K, Mg, Zn sau H), cărora le cedează oxigen. De aceea, dacă se introduce o panglică de magneziu, aprinsă, într-o atmosferă de CO_2, ea continuă să ardă:

$$CO_2 + 2\ Mg = 2MgO + C$$

Bioxidul de carbon nu arde, nu întreţine arderea şi nici viaţa. În cantitate mică nu este vătămător, însă în cantitate mare poate provoca moartea.

Întrebuinţări. În comerţ se găseşte lichid comprimat, în cilindri, sau solid, cu diferite întrebuinţări. În industria alimentară se foloseşte la prepararea băuturilor efervescente: sifon, limonadă, vin spumos.

Acidul carbonic H_2CO_3. Prin dizolvarea CO_2 în apă, soluţia obţinută are proprietăţi slab acide, formîndu-se acid carbonic instabil, ce există numai în soluţii apoase:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Este acid bibazic, formînd săruri acide ($\overset{I}{Me}HCO_3$) şi neutre ($\overset{I}{Me}_2CO_3$).

Carbonaţii sînt substanţe solide, cristalizate, care hidrolizează cu apa, soluţia avînd caracter bazic. Toţi carbonaţii neutri, cu excepţia celor alcalini, sînt greu solubili şi reacţionează cu acizii, dezvoltînd CO_2. Prin încălzire se descompun:

$$\overset{II}{Me}\ CO_3 = \overset{II}{MeO} + CO_2$$

Carbonaţii acizi sînt solubili în apă, cu excepţia $NaHCO_3$, care este mai greu solubil. Prin încălzire, ei trec în carbonaţi neutri:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Combinaţiile carbonului cu sulful

Sulfura de carbon CS_2 se obţine prin trecerea vaporilor de sulf peste cărbuni incandescenţi:

$$C + 2S \xrightarrow{1\,000^oC} CS_2$$

Este lichid incolor, cu miros plăcut cînd este pură, cu miros de varză stricată, prin şedere la lumină. Puternic refrigentă, foarte volatilă (p.f. 46°C), vaporii sînt uşor inflamabili, arzînd cu flacără albastră:

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Este insolubilă în apă, se amestecă în orice proporţii cu alcoolul, eterul, benzenul. La 160°C, apa o descompune:

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$

In contact cu pielea sau inspirată este toxică, deoarece acţionează asupra sistemului nervos. Este bun solvent pentru iod, sulf, fosfor, grăsimi, uleiuri, răşini etc. De aceea este folosită pentru extragerea de uleiuri din plante, esenţe din flori, grăsime din lînă (lanolina), pentru dizolvarea cauciucului.

Prin acţiunea CS_2 asupra sulfurilor alcaline se obţin tiocarbonaţi:

$$CS_2 + 2NaHS = Na_2CS_3 + H_2S$$

iar prin tratarea acestora cu HCl se obţine acidul tiocarbonic:

$$Na_2CS_3 + 2HCl = H_2CS_3 + 2NaCl$$

lichid uleios, roşu, care se descompune uşor:

$$H_2CS_3 = CS_2 + H_2S$$

Tiocarbonaţii sînt folosiţi ca insecticide.

Prin tratarea alcoolaţilor metalelor alcaline cu sulfură de carbon se obţin xantogenaţi. Aceştia sînt substanţe cristaline, galbene, folosite la fabricarea mătăsii artificiale prin procedeul viscozei.

Combinaţiile carbonului cu halogenii şi azotul

Carbonul formează CF_4, CCl_4, CBr_4 şi CJ_4. Dintre acestea, CCl_4 este mai importantă aplicaţiile ei multiple. Se obţine prin acţiunea clorului asupra CS_2, în prezenţa sărurilor de Mn^{2+} catalizator:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Este lichid incolor, cu miros aromat, cu refrigenţă mare şi neinflamabil. Bun solvent

UNIVERSITATEA

Carbonul formează cu azotul numeroşi compuşi de natură organică şi anorganică. Dintre compuşii anorganici, mai importante sînt combinaţiile cianice, cum sînt acidul cianhidric şi sărurile lui.

Acidul cianhidric HCN se găseşte în unele plante, liber sau combinat; astfel, amigdalina, care se găseşte în sîmburii de migdale, prune, este un compus al acidului cianhidric.

Preparare. Prin acţiunea H_2SO_4 asupra cianurilor:

$$2NaCN + H_2SO_4 = 2HCN + Na_2SO_4$$

Industrial, se obţine trecînd un amestec de amoniac sau azot şi metan peste platină la 1 000°C:

$$CH_4 + NH_3 + 3/2\ O_2 = HCN + 3H_2O$$
$$2CH_4 + N_2 + 3/2\ O_2 = 2HCN + 3H_2O$$

Este lichid, incolor, fierbe la 26,5°C şi se solidifică la 15°C; cu miros de migdale amare, se amestecă în orice proporţii cu apa, eterul şi alcoolul. Este acid slab, foarte toxic, doza letală este de 50 mg. Sărurile lui -cianurile- sînt uşor solubile, hidrolizează cu apa, imprimînd soluţiei reacţie puternic bazică

$$KCN + HOH \rightleftharpoons KOH + HCN$$

Cianurile metalelor grele formează cu cianurile alcaline combinaţii complecse. Cele mai cunoscute sînt fero- şi feri-cianura de potasiu, care se formează din cianură de Fe (II), respectiv Fe (III), cu KCN:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4\left[Fe(CN)_6\right]$$
$$Fe(CN)_3 + 3KCN = K_3\left[Fe(CN)_6\right]$$

Acidul cianhidric se întrebuinţează la prepararea cianurilor alcaline şi a altor combinaţii cianice, ca insecticid şi vermicid.

Se mai cunosc acizii cianic HCNO şi tiocianic HSCN,de mai mică importanţă.

2. COMBUSTIBILI

Se pot clasifica în: solizi, gazoşi şi lichizi.

Combustibili solizi

Cărbunii de pămînt s-au format din plantele uriaşe care au ajuns sub scoarţa pămîntului, prin transformările suferite de acesta în decursul erelor geologice. Acolo, în lipsa aerului, sub acţiunea unor microorganisme, a presiunii straturilor şi a temperaturii ridicate, partea lemnoasă a suferit transformări chimice lente. Substanţele volatile, ca CO_2 şi apa, s-au eliminat parţial şi concomitent partea lemnoasă s-a îmbogăţit în carbon. Acest proces de transformare a substanţei lemnoase în cărbune se numeşte incarbonizare. Cu cît incarbonizarea s-a desfăşurat în interval de timp mai lung, cu atît cărbunii sînt mai bogaţi în carbon. Timpul de incarbonizare condiţionează compoziţia chimică, proprietăţile fizice şi puterea calorică. După natura substanţelor din care s-au format şi în funcţie de temperatură şi presiune a luat naştere o mare varietate de cărbuni. După vîrstă, cărbunii se clasifică în: turbă, lignit, huilă, antracit.

- Turba este un produs de incarbonizare relativ recent, în care uneori se mai observă structura plantelor din care a provenit. Are culoare cafenie, cu aspect buretos, arde încet cu fum mult şi miros neplăcut. Conţine 55% C şi o putere calorifică de 5 400 kcal/kg.

- Lignitul (cărbunele brun) provine din conifere şi palmieri. Structura plantelor se recunoaşte bine, deşi vîrsta lui trebuie să fie de milioane de ani. Este un cărbune care conţine 65-75% C şi are o putere calorifică de 6 700 kcal/kg.

- Huila provine din ferigi uriaşe, în care nu se mai recunoaşte structura plantelor. Are culoare neagră strălucitoare, lasă urmă pe hîrtie, conţine 75-85% C şi putere calorifică de 8 100 - 8 400 kcal/kg.

- Antracitul este cărbunele cel mai vechi, conţine 95% C, cu putere calorifică de 8 500 kcal/kg. Este compact, cu strălucire metalică neagră. Arde fără fum, cu flacără albastră, caldă.

Cărbunii de pămînt au importanţă tehnică mare. Pe lîngă folosirea lor drept combustibil, supuşi distilării uscate, formează cărbuni speciali, cu mare aplicabilitate tehnică (cocs, cărbune de retortă, negru de fum). Produsele volatile formate la distilare au de asemenea aplicaţii (combustibil, fabricarea sărurilor de amoniu, gaz de iluminat), iar din gudroanele de la distilare se extrag o serie de produse care stau la baza industriei organice de sinteză.

Cărbunii artificiali se obţin din substanţe ce conţin carbon, ca: lemne, cărbuni, gaz metan, produse petroliere, prin distilare la temperatură ridicată, în lipsa aerului. Felul produşilor rezultaţi depinde de natura materiei prime şi de modul de preparare. Din aceştia fac parte:

- cărbunele de lemn (mangalul), care se obţine prin încălzirea lemnului în lipsa aerului. Acest lucru se realizează prin arderea înăbuşită a lemnului sau prin distilare uscată în retorte. Cum prin ardere înăbuşită compuşii volatili, produşi de valoare, se pierd, se preferă distilarea uscată a lemnului în instalaţii speciale. Produsele volatile, ca: acidul acetic, alcoolul metilic, acetona, gudroanele, sînt captate şi separate, iar în retorte rămîne mangalul.

Mangalul este negru, poros şi fragil, cu însuşirea de a absorbi mari cantităţi de gaze şi impurităţi din soluţii.

Este folosit la rafinarea cuprului, la reducerea oxizilor, la fabricarea carbidului, pulberii negre, la limpezirea şi decolarea soluţiilor, în industria zahărului şi spirtului.

Puterea de absorbţie a cărbunelui se poate mări prin tratamente care constau în încălzirea cărbunilor la 800-1 200°C, cu vapori de apă sau CO_2, cu care carbonul nu se combină, dar

care sapă canale fine în cărbune, mărindu-i considerabil suprafaţa de adsorbţie. Cărbunele astfel preparat se numeşte cărbune activ. Un gram de cărbune activ poate avea o suprafaţă de 300-1 000 m^2. Acest cărbune se obţinea din nuca de cocos. În ultima vreme se obţine cărbune activ bun şi prin carbonizarea părţii lemnoase a sîmburilor de caise, prune, piersici, nuci. Puterea adsorbantă a cărbunelui activ creşte cu scăderea temperaturii şi cu creşterea masei moleculare a substanţei. Bazat pe această proprietate s-au putut separa gazele între ele; amestecul de gaze este adsorbit la temperatură joasă, apoi prin încălzire se pun în libertate la început gazele cu masa moleculară cea mai mică şi apoi celelalte, în ordinea creşterii masei moleculare. Adsorbţia substanţelor lichide reuşeşte bine în vid înaintat. Proprietatea cărbunelui activ de a adsorbi gaze toxice, ca: clorul, şi a lăsa să treacă oxigenul şi azotul este folosită la fabricarea măştilor contra gazelor.

- Cărbunele de oase se obţine prin calcinarea oaselor, degresate, în cuptoare închise. Are conţinut ridicat de fosfat tricalcic. Este poros, cu capacitate de absorbţie mare şi se foloseşte, sub numele de spodium, la decolorarea şi purificarea siropului în industria zahărului, de asemenea, la decolorarea uleiurilor şi a vinului.

- Cărbunele animal se prepară prin calcinarea sîngelui şi a resturilor animale cu K_2CO_3, în absenţa aerului. Este cărbune medicinal.

- Negrul de fum (funinginea) se obţine prin descompunerea termică, în faza gazoasă, a substanţelor organice volatile (gaz metan, produse petroliere, naftalină, acetilenă). Tehnic, descompunerea se face dirijînd flacăra substanţei care arde spre o suprafaţă de metal (canale) răcită cu apă. Se întrebuinţează la fabricarea cernelei de tipar, la fabricarea articolelor de cauciuc (şoşoni, anvelope).

- Cocsul este produsul rămas după distilarea uscată a huilei la 1 000-1 200°C, în retorte, în absenţa aerului. Procesul este numit cocsificare. Pe măsura încălzirii huilei se formează produse de distilare gazoase, lichide şi solide, cu diferite utilizări. Astfel, gazele folosesc la încălzit şi lumi-

nat (gazul de iluminat); apele amoniacale servesc la obţinerea sărurilor de amoniu; gudroanele supuse rectificării dau: benzen, toluen, antracen, diferite uleiuri şi smoală, produse importante pentru industria coloranţilor, medicamentelor şi explozivilor. Produsul principal de distilare însă este cocsul. După calitatea huilei se poate obţine cocs metalurgic, cu 90% carbon, dur, cu putere calorifică de 8 000 kcal/kg, şi cocsul de gaz, care-i poros, lasă mai multă cenuşă şi putere calorifică de 6 500 kcal/kg. Cocsul metalurgic este folosit în siderurgie, industria varului, a cimentului, iar cocsul de **gaz, la încălzire**, la fabricarea CaC_2 şi a gazului de apă.

- Cărbunele de retortă se formează la peste 1 500°C, în partea de sus (mai răcită) a retortelor sau camerelor de combustie ale cocseriilor. Are duritate mare, **rezistent faţă de a**genţii chimici, bun conducător de **electricitate; este** folosit la fabricarea electrozilor.

Combustibili gazoşi

- Gazul metan se găseşte în scoarţa pământului, de unde este captat cu ajutorul sondelor. Are o putere calorifică de 8 500-9 500 kcal.

- Gazul de sondă se găseşte în zăcămintele de petrol. Conţine CH_4 şi alte hidrocarburi şi este folosit drept combustibil.

- Gazul de aer sau de generator se obţine suflînd aer printr-un strat de cărbune (1-3m), încălzit la 1 000-1 200°C. Are următoarea compoziţie medie: 25% CO; 4% CO_2; 70% N_2 şi 1% N_2, CH_4, O_2. Puterea calorifică este de 800 - 1 100 kcal/m^3.

- Gazul de apă se obţine trecînd vapori de apă **printr-un** strat de cărbune la roşu, la 1 200°C. Are următoarea compoziţie: 40% CO; 5% CO_2; 50% H_2; 5% N_2 şi CH_4. Puterea calorifică este de 2 500-2 700 kcal/m^3. Se foloseşte la obţinerea **alcoolului metilic**.

- Gazul mixt se obţine trecînd concomitent aer şi vapori de apă **peste** cărbune înroşit. Compoziţia medie este: 30% CO,

5% CO_2, 15% H_2, 50% N_2. Are putere calorifică de 1 300 kcal/m^3. Se întrebuinţează la motoare.

- Gazul de cocserie se obţine prin distilarea huilei şi are următoarea compoziţie: 55% H_2, 30% CH_4, 4% CO şi alte hidrocarburi, 3% CO_2 şi N_2, 8% O_2. Are putere calorifică 5 000 kcal/m^3.

Combustibili lichizi

Un combustibil lichid natural este petrolul. El se foloseşte ca atare sau se supune distilării, obţinîndu-se benzină, petrol lampant, motorină şi un reziduu, folosit ca materie primă la fabricarea uleiurilor, parafinei, asfaltului şi în procedeele de cracare.

Partea a treia

SEMIMETALELE

Capitolul 16

SEMIMETALELE ŞI COMBINAŢIILE LOR

La mijlocul sistemului periodic sînt unele elemente care fac trecerea între elementele electropozitive şi cele electronegative. Aceste elemente au unele însuşiri metalice şi nemetalice, de aceea se numesc semimetale. Dintre acestea fac parte: arsenul, antimoniul, siliciul, germaniul şi borul.

1. ARSENUL

Stare naturală. Se găseşte rareori şi în cantităţi mici în stare nativă. De obicei este combinat cu sulful, sub formă de sulfuri, sau cu metale, sub formă de arseniuri şi sulfoarseniuri:

As_4S_4 realgarul	$CoAs_2$ smaltina
As_2S_3 auripigmentul	CoAsS cobaltina
$FeAs_2$ lölingita	$NiAs_2$ chloantita
FeAsS mispichelul	Ni_2As_2 nichelina

În cantităţi mici se mai găseşte ca As_2O_3 (arsenolit).

Preparare. Arsenul se obţine prin două procedee:

a) încălzirea mispichelului în absenţa aerului:

$$4FeAsS = As_4 + 4FeS,$$

cînd arsenul sublimă, depunîndu-se sub formă cenuşie pe pereţii superiori ai cuptorului;

b) încălzirea lolingitului în absenţa aerului, apoi oxidarea arseniurii de fier şi reducerea oxidului obţinut cu cărbune:

$$4FeAs_2 = As_4 + 4FeAs$$

$$4FeAs + 6\,O_2 = 2As_2O_3 + 2Fe_2O_3$$

$$2As_2O_3 + 6C = As_4 + 6CO$$

Proprietăţi fizice. Arsenul se prezintă sub două forme alotrope:

- Arsenul cenuşiu sau metalic, care-i modificaţia obişnuită, cristalizat în sistemul hexagonal, cu luciu metalic, casant, conduce căldura şi electricitatea. Conductibilitatea electrică este mai mică decît a metalelor, iar duritatea 3-4. Insolubil în apă şi CS_2. Vaporii lui sînt galbeni, cu miros de usturoi, foarte toxici, formaţi din molecule tetraatomice, care la 1 700°C devin biatomice. Se topeşte numai la 36 at şi 817°C.

- Arsenul galben se obţine prin răcirea bruscă a vaporilor de arsen în aer lichid. Este moale ca ceara şi cristalizat în sistemul cubic. Nu conduce căldura şi electricitatea, solubil în CS_2; este instabil, trecînd cu timpul, şi mai ales sub acţiunea luminii, în forma cenuşie. Are putere reducătoare ca şi fosforul alb.

În afară de cele două forme, se mai cunosc: arsenul negru şi arsenul brun. Acestea nu sînt modificaţii propriu-zise, ci forme fine de divizare ale arsenului cenuşiu.

- Arsenul negru, analog fosforului roşu, se obţine prin descompunerea termică a hidrogenului arseniat:

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$

Se prezintă sub forma unei oglinzi negre sticloase, este amorf şi prin încălzire la 285°C trece în arsen metalic.

- Arsenul brun se obţine prin reducerea compuşilor de arsen în mediu clorhidric, cu clorură stanoasă sau hipofosfit acid de potasiu:

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 2As + 3SnCl_4$$

$$2AsCl_3 + 3KH_2PO_2 + 3H_2O = 2As + 3H_3PO_3 + 3KCl + 3HCl$$

În tehnică are importanţă numai arsenul metalic.

Proprietăţi chimice. Din punct de vedere chimic, arsenul este puţin reactiv. Nu se dizolvă în apă, iar la temperatura obişnuită se oxidează lent. Încălzit în aer arde cu flacără albastră, sub forma unui fum alb, cu miros de usturoi, formînd As_2O_3, şi nu As_2O_5, care-i mai puţin stabil (deosebire de fosfor). Arsenul în pulbere se combină direct, la temperatura obişnuită, cu fluorul şi clorul, formînd AsF_3 şi $AsCl_3$, lichide incolore:

$$As_4 + 6Cl_2 = 4AsCl_3$$

Cu bromul şi iodul se combină la cald, formînd $AsBr_3$, cristale incolore, şi AsJ_3, cristale roşii.

Cu sulful se combină, de asemenea, direct, la cald:

$$As_4 + 6S = 2As_2S_3$$

Se mai combină la cald cu fosforul, formînd compuşi de forma AsP sau As_2P.

Cu multe metale, în diferite condiţii de temperatură, formează arseniuri cu caracter ionic (metale puternic electropozitive) sau covalent (metale grele):

$$As_4 + 12Na = 4Na_3As$$

$$As_4 + 6Ca = 2Ca_3As_2$$

Acidul azotic diluat, acidul sulfuric concentrat şi alcaliile topite oxidează arsenul la acid arsenios, respectiv arseniţi:

$$As + HNO_3 + H_2O = H_3AsO_3 + NO$$

$$2As + 3H_2SO_4 = 2H_3AsO_3 + 3SO_2$$

$$2As + 6NaOH = Na_3AsO_3 + Na_3As + 3H_2O$$

Acidul azotic concentrat şi apa regală îl oxidează la acid arsenic:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

iar apa oxigenată în mediu alcalin îl oxidează la arseniat:

$$2As + 5H_2O_2 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 8H_2O$$

Arsenul nu se combină direct cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul, azotul.

Întrebuinţări. Arsenul cenuşiu este folosit numai aliat cu alte metale, ca Pb pentru alice (0,2-1% As) şi litere tipografice. În prezent există multe aliaje cu conţinut variat în As cu proprietăţi specifice. Dintre acestea trebuie menţionate babitele pe bază de Pb, cu 0,3-1,7% As. Prezenţa As în aliajele de Pb permite afînarea structurii, reducerea fenomenelor de segregare şi mărirea durităţii. Prin adăugarea a 0,02-0,1% As se măreşte rezistenţa la coroziune. De asemenea se recomandă adăugarea lui pentru mărirea rezistenţei ţevilor pentru condensatoare, fabricate din alamă. Cantităţi mici de As (0,4½-0,1%) adăugate cuprului îi măreşte rezistenţa termică. Întrebuinţarea lui din ce în ce mai mult la fabricarea aliajelor se datoreşte faptului că As se aliază uşor cu multe metale. Compuşii arsenului sînt toxici şi folosiţi în: pielărie, industria sticlei şi ceramicii, agricultură (antidăunători).

Combinaţiile arsenului trivalent

Hidrogenul arseniat AsH_3. Se poate obţine prin: a) acţiunea HCl sau a apei asupra arseniurilor:

$$Zn_3As_2 + 6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2$$

$$Na_3As + 3H_2O = AsH_3 + 3NaOH$$

b) reducerea compuşilor de arsen cu hidrogen, născînd:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros de usturoi, puţin solubil în apă, foarte toxic. Un conţinut de 50 mg la 1 m^3 aer provoacă moartea, după o respiraţie de aproximativ o oră. Se lichefiază la -55°C, transformîndu-se în lichid incolor. La -114°C se solidifică într-o masă cristalină albă.

Proprietăţi chimice. Sub acţiunea căldurii se descompune:

$$AsH_3 = As + 3/2\ H_2 + 44{,}2\ kcal$$

Aprins, arde cu flacără sub forma unui fum alb, formînd As_2O_3:

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

La o ardere incompletă oxidarea se opreşte la arsen:

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O$$

Reacţia este foarte sensibilă şi folosită la identificarea prin ardere a compuşilor arsenului (proba Marsch), cînd ţinînd deasupra flăcării o capsulă de porţelan, plină cu apă rece, se depune pe fundul capsulei As sub formă metalică neagră (oglindă).

Oglinda de arsen se dizolvă în H_2O_2 sau NaClO, în mediu alcalin:

$$2As + 5H_2O_2 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 8H_2O$$
$$2As + 5NaClO + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

Arsina reacţionează uşor cu clorul şi iodul:

$$AsH_3 + 3Cl_2 = AsCl_3 + 3HCl$$
$$AsH_3 + 3J_2 = AsJ_3 + 3HJ$$

Arsina este reducător: astfel, sărurile de argint sînt reduse la Ag, cele de Hg (II) la Hg (I) şi chiar la mercur metalic, sărurile de Mn (VII) la săruri de Mn (II):

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 6HNO_3$$

$$8KMnO_4 + 5AsH_3 + 12H_2SO_4 = 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 5H_3AsO_4 + 12H_2O$$

Trioxidul de arsen As_2O_3 (anhidridă arsenioasă) se obţine prin:

a) arderea arsenului în aer:

$$As_4 + 3\ O_2 = 2As_2O_3$$

b) oxidarea auripigmentului:

$$As_2S_3 + 9/2\ O_2 = As_2O_3 + 3SO_2$$

c) tehnic, prin prăjirea mispichelului:

$$2FeAsS + 5\ O_2 = As_2O_3 + Fe_2O_3 + 2SO_2$$

Proprietăţi fizice. Prezintă trei modificaţii alotrope, dintre care două cristaline şi una amorfă, sticloasă. Se prezintă ca masă incoloră sau pulbere cristalină albă, fără miros, puţin solubilă în apă (la 25°C se dizolvă 2,1 g în 100 ml apă), soluţia avînd un gust slab dulceag, metalic. Solubilitatea formei sticloase în apă este mai mare decît a formei cristaline, după regula: forma instabilă este mai solubilă decît cea stabilă. Trioxidul de arsen este volatil, sublimă prin încălzire. Pînă la 800°C, molecula are compoziţia As_4O_6 şi abia peste 1 800°C are compoziţia As_2O_3.

Proprietăţi chimice. Prin încălzire cu cărbune sau prin topire cu cianură este redus la arsen metalic:

$$2As_2O_3 + 6C = As_4 + 6CO$$

$$2As_2O_3 + 6KCN = As_4 + 6KCNO$$

Aceste reacţii servesc la recunoaşterea lui. Hidrogenul în stare născîndă îl reduce la arsină:

$$As_2O_3 + 12\ H = 2AsH_3 + 3H_2O$$

Oxidanţi ca acidul azotic, apa regală, apa de clor sau de brom, permanganatul îl oxidează la acid arsenic:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Se dizolvă foarte puţin în apă, formînd acid arsenios:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

Se dizolvă de asemenea în hidroxizi alcalini, formînd arseniţi:

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

Cu hidracizii formează trihalogenurile respective.

Întrebuinţări. La prepararea insecticidelor, la stîrpirea şoarecilor, de aceea este numit şi şoricioaică; hîrtia contra muştelor este impregnată în soluţie de zahăr şi As_2O_3; la prepararea unor culori pentru smalţuri şi glazuri, la conservarea pieilor, a blănurilor, a animalelor împăiate.

Acidul arsenios H_3AsO_3. Prin dizolvarea As_2O_3 în apă se formează acizii metaarsenios şi arsenios:

$$As_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HAsO_2$$
$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3$$

Aceştia nu se cunosc în stare liberă, ci numai în soluţii apoase. Prin evaporarea acestora, cristalizează As_2O_3 mai puţin solubil.

Proprietăţi. Este acid tribazic, foarte slab, amfoter. Formează trei serii de săruri, arseniţi, de forma:

$$Me^I_3AsO_3,\ Me^I_2HAsO_3,\ Me^IH_2AsO_3$$

Majoritatea arseniţilor corespund formei meta (Me^IAsO_2).

Arseniţii sînt insolubili în apă, cu excepţia celor alcalini şi unii alcalino-pămîntoşi, care se obţin greu cristalizaţi. Soluţiile lor sînt uşor hidrolizabile, avînd reacţie puternic alcalină.

Iodul oxidează arseniţii la arseniaţi:

$$Na_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_3AsO_4 + 2HJ$$

Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta, se tamponează soluţia cu $NaHCO_3$:

$$Na_3AsO_3 + J_2 + 2NaHCO_3 = Na_3AsO_4 + 2NaJ + 2CO_2 + H_2O$$

Pe această reacţie se bazează dozarea iodometrică a arseniţilor.

Trihalogenurile arsenului se obţin prin acţiunea directă a halogenilor asupra acestuia. Fluorul şi clorul se combină la temperatură obişnuită cu incandescenţă, bromul şi iodul, la cald.

Triclorura se mai poate obţine prin acţiunea HCl uscat asupra As_2O_3, la circa 200°C:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Proprietăţi. Trifluorura şi triclorura sînt lichide incolore; tribromura este cristalină, incoloră, delicvescentă; iar triiodura este cristalizată, roşie.

În soluţie apoasă toate hidrolizează (mai puternic triclorura), formînd acid arsenios şi acid halogenat:

$$AsX_3 + 3HOH \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HX$$

Întrebuinţări. Mai importantă este $AsCl_3$, care-i solvent pentru sulf, fosfor, substanţe organice, ioduri şi bromuri ale metalelor grele.

Auripigmentul As_2S_3 se obţine:

a) pe cale umedă, ca un precipitat galben, prin trecerea unui curent de H_2S prin soluţia caldă clorhidrică ce conţine ioni AsO_3^{3-} sau As^{3+}:

$$2Na_3AsO_3 + 6HCl + 3H_2S = As_2S_3 + 6NaCl + 6H_2O$$

b) pe cale uscată se formează prin topirea arsenului cu sulful în proporţie stoechiometrică, obţinîndu-se sub forma unei mase amorfe roşii:

$$As_4 + 6S = 2As_2S_3$$

Proprietăţi. Este insolubilă în apă şi acizi; solubilă în sulfuri, hidroxizi alcalini şi carbonat de amoniu:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$
$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2$$

Acidul azotic şi apa regală o oxidează la acid arsenic:

$$As_2S_3 + 28\ HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 28\ NO_2 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$$

Întrebuinţări. Trisulfura, nefiind toxică, este folosită ca vopsea în pictură.

Sulfoarseniţii $Me^{I}_3AsS_3$ (tioarseniţii) sînt săruri ale acidului sulfoarsenios (H_3AsS_3), care nu s-a putut obţine în stare pură. Prin acidulare cu HCl, tioarseniţii se descompun, formînd sulfura de arsen:

$$2Na_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6NaCl + 3H_2S$$

Realgarul As_4S_4 se obţine prin topirea arsenului sau As_2O_3 cu sulf:

$$4As + 4S = As_4S_4$$
$$2As_2O_3 + 7S = As_4S_4 + 3SO_2$$

Tehnic, se obţine prin încălzirea unui amestec de mispichel şi pirită:

$$4AsSFe + 4FeS_2 = As_4S_4 + 8FeS$$

Proprietăţi. Este portocaliu, sticlos, greu solubil în apă.

Întrebuinţări. Ca vopsea în pictură şi depilator în tăbăcărie. În amestec cu salpetru, la rachete luminoase.

Combinaţiile arsenului pentavalent

Pentoxidul de arsen As_2O_5 se obţine numai prin deshidratarea acidului arsenic la 600°C:

$$2H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_2O_5 + 3H_2O$$

La încălzire mai puternică se reduce la As_2O_3.

Proprietăţi. Este alb, amorf, foarte higroscopic, greu solubil în apă, ca şi P_2O_5, dar spre deosebire de acesta, care sublimă prin ridicarea temperaturii, el se topeşte într-o masă sticloasă, transparentă, incoloră.

Acidul arsenic H_3AsO_4 se obţine prin:

a) tratarea As_2O_5 cu apă:

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

b) oxidarea arsenului sau oxidului cu acid azotic:

$$3As_4 + 20\ HNO_3 + 8H_2O = 12H_3AsO_4 + 20\ NO$$

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$

Proprietăţi. Cristalin, incolor, delicvescent, de compoziţie $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, uşor solubil în apă, dîndu-i gust neplăcut, acru metalic. Pînă în prezent nu s-a separat acidul anhidru şi nici acidul piro- sau metaarsenic.

Acidul arsenic este tribazic, mai slab ca H_3PO_4; atacă pielea şi ţesuturile, însă este mai puţin toxic decît As_2O_3.

Acidul arsenic se întrebuinţează ca antidăunător, în imprimeria textilă, ca materie primă pentru obţinerea unor preparate medicinale, precum şi a unor coloranţi.

Sărurile lui -arseniaţii- se aseamănă cu fosfaţii, cu care sînt izomorfi. Sărurile alcaline sînt solubile în apă. Greu solubili sînt arseniaţii metalelor grele şi arseniatul amoniacomagnezian $MgNH_4AsO_4$.

O proprietate care-l deosebeşte de H_3PO_4 este caracterul lui oxidant. Astfel, oxidează H_2SO_3 la H_2SO_4, acidul clorhidric la clor, acidul iodhidric la iod.

Dintre arseniaţi, mai importanţi sînt arseniatul acid de sodiu Na_2HAsO_4, folosit în medicină, şi arseniatul de calciu $Ca_3(AsO_4)_2$, utilizat ca insecticid în agricultură şi pomicultură.

Pentahalogenurile arsenului sînt mai puţin stabile decît trihalogenurile, fixarea a încă doi atomi de halogen la atomul de arsen producînd o stare de suprapunere a acestuia.

Pentafluorura de arsen se obţine direct din elemente:

$$As + 5/2\ F_2 = AsF_5$$

Este gaz, incolor, relativ stabil. Se poate lichefia şi solidifica. Atacă sticla din cauza disocierii:

$$AsF_5 = AsF_3 + F_2$$

Pentaclorura de arsen se obţine introducînd un curent de clor uscat în $AsCl_3$, răcită cu gheaţă carbonică. Este lichid incolor, stabil la -30^oC. La -28^oC disociază:

$$AsCl_5 = AsCl_3 + Cl_2$$

Pentabromura şi pentaiodura de arsen nu sînt încă cunoscute.

Pentasulfura de arsen As_2S_5 se obţine ca precipitat galben, dacă se trece repede un curent de H_2S prin soluţia unui arseniat, puternic acidulată şi răcită cu gheaţă:

$$2Na_3AsO_4 + 6HCl + 5H_2S = As_2S_5 + 6NaCl + 8H_2O$$

Pentasulfura de arsen este puţin stabilă. În mediu apos se descompune lent în As_2S_3 şi sulf. Se dizolvă în sulfuri şi polisulfuri alcaline sau de amoniu, precum şi în hidroxizi alcalini:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$

obţinîndu-se sulfoarseniaţi (tioarseniaţi), săruri ale acidului tioarsenic H_3AsS_4, acid care nu se cunoaşte în stare liberă, întrucît se descompune:

$$2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 2H_2S$$

Tioarseniaţii se descompun prin acidulare în As_2S_5:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 3H_2S + 6NH_4Cl$$

2. ANTIMONIUL

Stare naturală. Se găseşte rareori şi în cantităţi mici în stare nativă. De obicei se găseşte combinat cu sulful, ca stibină Sb_2S_3, însoţit de metale sub formă de sulfoantimoniuri:

$2PbS \cdot Sb_2S_3$ ianesonit	Ag_3SbS_3 pirargirit
$2PbS \cdot 2Sb_2S_3$ boulangerit	NiSbS ulmanit
$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ hipargirit	$Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ chalcostibit
$5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ ştefanit	$CuPbSbS_3$ burnonit

Uneori se găseşte ca trioxid de antimoniu (valentinit).

Preparare. Extragerea antimoniului se face din stibină, prin două procedee metalurgice:

a) Procedeul prin precipitare, care constă în topirea stibinei cu fier:

$$2Sb_2S_3 + 6Fe = Sb_4 + 6FeS$$

cînd antimoniul, mai uşor fuzibil, se separă de sulfura feroasă.

b) Procedeul prin prăjire şi reducere, care constă în oxidarea stibinei şi reducerea oxidului format cu cărbune în prezenţă de fondant, carbonat sau sulfat de sodiu:

$$2Sb_2S_3 + 5\,O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

$$2Sb_2O_4 + 8C = Sb_4 + 8CO$$

În stare pură (99,9%) se obţine prin electroliza soluţiei de stibină în sulfură de sodiu.

Proprietăţi fizice. Prezintă fenomenul alotropiei. Se cunosc trei modificaţii metalice, dintre care forma obişnuită stabilă, antimoniu metalic, şi două instabile, antimoniu exploziv şi negru, precum şi o modificaţie nemetalică, galbenă.

- Antimoniul metalic obişnuit (modificaţia stabilă la toate temperaturile) este alb-albăstrui, cu luciu metalic, cristalizează în sistem hexagonal, cu duritatea 3. Fiind sfărîmicios, poate fi uşor pulverizat, ceea ce îl deosebeşte de metale. Este bun conducător de electricitate. La 1 640°C corespunde formulei Sb_2, iar la temperaturi mai joase, formulei Sb_4.

- Antimoniul exploziv se obţine prin electroliza soluţiei concentrate de $SbCl_3$, $SbBr_3$ sau SbJ_3, cînd antimoniul se separă la catod ca pulbere amorfă, care, uscată şi încălzită sau chiar numai zgîriată, trece imediat în forma stabilă metalică.

- Antimoniul negru se obţine prin răcirea bruscă a vaporilor de antimoniu. Este mai activ decît antimoniul cenuşiu. La temperatura obişnuită se oxidează în aer, chiar cu aprindere.

- Antimoniul galben este modificaţia nemetalică analogă cu fosforul alb şi arsenul galben. Se obţine trecînd un curent de oxigen prin SbH_3 lichid, la -90°C. Este instabil la lumina solară sau la uşoară încălzire, trecînd în antimoniu negru.

Proprietăţi chimice. La temperatura obişnuită, în aer, antimoniul nu se oxidează. În stare topită se oxidează uşor, arzînd cu un fum alb:

$$2Sb + 3/2\,O_2 = Sb_2O_3$$

iar în exces de oxigen formează un oxid superior:

$$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$$

La 700°C poate fi oxidat chiar de vaporii de apă:

$$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3H_2$$

În stare fin divizată se combină energic cu halogenii:

$$2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5$$

Antimoniul se combină şi cu S, P, As; cu unele metale formează aliaje, cărora le imprimă duritate. Fiind mai electropozitiv decît arsenul, nu reacţionează decît cu acizi oxidanţi.

Acidul sulfuric concentrat îl dizolvă:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Acidul azotic diluat îl oxidează la acid antimonios:

$$Sb + 3HNO_3 = H_3SbO_3 + 3NO_2$$

iar cel concentrat, la acid antimonic:

$$Sb + 5HNO_3 = H_3SbO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

Întrebuinţări. Antimoniul este întrebuinţat la obţinerea aliajelor pentru literele tipografice, a aliajelor pentru lagăre, cuzineţi. Prin adaos de 1%, plumbului îi măreşte duritatea, putînd fi folosit la confecţionarea ţevilor de plumb. Combinaţiile antimoniului sînt folosite în industria sticlei, coloranţilor, chibriturilor etc.

Combinaţiile antimoniului trivalent

Hidrogenul antimoniat SbH_3 se obţine prin acţiunea hidrogenului în stare născîndă asupra sărurilor de antimoniu:

$$2SbCl_3 + 6Zn + 3H_2SO_4 = 2SbH_3 + 3ZnSO_4 + 3ZnCl_2$$

Proprietăţi fizice. Gaz incolor, cu miros neplăcut, mai puţin toxic decît arsina.

Proprietăţi chimice. Ca şi arsina, prin descompunere termică depune oglindă metalică:

$$SbH_3 = Sb + 3/2\ H_2 + 34{,}3\ kcal$$

Oglinda se poate obţine şi turtind flacăra SbH_3 cu o capsulă de porţelan ce conţine apă rece, cînd arde numai hidrogenul:

$$2SbH_3 + 3/2\ O_2 = 2Sb + 3H_2O$$

Oglinda de antimoniu, spre deosebire de cea de arsen, este insolubilă în hipoclorit de sodiu.

Trioxidul de antimoniu Sb_2O_3 se găseşte şi în natură, sub două modificaţii cristaline: cubică şi rombică.

Preparare. Trioxidul de antimoniu se obţine prin:

a) arderea antimoniului în aer:

$$2Sb + 3/2\ O_2 = Sb_2O_3$$

b) deshidratarea hidroxidului de antimoniu:

$$2Sb(OH)_3 = Sb_2O_3 + 3H_2O$$

Proprietăţi fizice. Este cristalin, alb, iar prin încălzire devine galben, recăpătîndu-şi apoi culoarea prin răcire; greu solubil în apă, foarte volatil la încălzire. Vaporii au densitatea corespunzătoare formulei Sb_4O_6. Trioxidul de antimoniu este dimorf. Prin încălzire la 570°C, forma cubică trece în cea rombică, cu absorbţie de căldură.

Proprietăţi chimice. Poate fi redus prin topire cu KCN, încălzire cu cărbune sau cu oxid de carbon:

$$Sb_2O_3 + 3KCN = 2Sb + 3KCNO$$

$$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

$$Sb_2O_3 + 3CO = 2Sb + 3CO_2$$

Are caracter amfoter, este solubil în acizi concentraţi, formînd sărurile respective, iar cu hidroxizii alcalini metaantimoniţi:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 2KOH = 2KSbO_2 + H_2O$$

Prin încălzire în aer sau oxigen trece în Sb_2O_4 nevolatil:

$$Sb_2O_3 + 1/2\ O_2 = Sb_2O_4$$

Cu soluţie de tartrat acid de potasiu, la cald, formează tartrat dublu de potasiu şi antimoniu (emetic).

Întrebuinţări. Este folosit în pictură ca pigment alb, în industria ceramică pentru emailuri opace şi în industria textilă la imprimarea ţesăturilor. Emeticul e folosit ca mordant şi în medicină ca vomitiv.

Hidroxidul de antimoniu $Sb(OH)_3$ sau acidul antimonios H_3SbO_3 este puţin sigur că există în stare liberă, precipitatele obţinute fiind numai hidraţi ai Sb_2O_3. Hidroxidul de antimoniu, ca şi cel de arsen, este un amfolit:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O$$
$$Sb(OH)_3 + KOH = KSbO_2 + 2H_2O$$

Prin dizolvare în alcalii se formează săruri ale acidului meta-antimonios $HSbO_2$, care nu-i cunoscut în stare liberă. Antimoniţii sînt reducători puternici.

Trihalogenurile antimoniului se obţin, în general, prin acţiunea directă a halogenului asupra antimoniului metalic sau prin dizolvarea Sb_2S_3 sau Sb_2O_3 în acizii halogenaţi respectivi.

Trifluorura de antimoniu SbF_3 se obţine prin acţiunea acidului fluorhidric asupra trioxidului de antimoniu:

$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3 + 3H_2O$$

Este cristalină, albă, solubilă în apă. Cu fluorurile alcaline formează complecşi de forma: $Me^{I}[SbF_4]$; $Me^{I}_2[SbF_5]$.

Triclorura de antimoniu $SbCl_3$ se obţine prin:

a) arderea antimoniului în clor:

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

b) în stare pură, prin acţiunea HCl concentrat asupra trisulfurii de antimoniu:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$$

Proprietăţi. Este cristalină, incoloră, moale, solubilă în solvenţi organici. Hidrolizează puternic cu apa:

$$SbCl_3 + HOH \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$
$$SbCl_3 + 2HOH \rightleftharpoons SbOOH + 3HCl$$
$$SbCl_3 + 3HOH \rightleftharpoons Sb(OH)_3 + 3HCl$$

Întrebuinţări. La brunarea obiectelor de fier şi oţel, pentru colorarea obiectelor din aramă sau alte metale, avînd acţiune protectoare. Datorită caracterului său electropozitiv, antimoniul se depune pe aceste metale, iar o cantitate echivalentă de metal trece în soluţie.

Trisulfura de antimoniu Sb_2S_3 se obţine trecînd un curent de H_2S prin soluţia clorhidrică a unei sări de antimoniu:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$$

Este precipitat amorf, portocaliu, care se închide la culoare, trecînd lent, la rece, dar mai repede la cald, în formă cristalină neagră-cenuşie (stibină).

Proprietăţi. Se dizolvă în sulfuri sau hidroxizi alcalini, cu formare de tiosăruri:

$$Sb_2S_3 + 3K_2S = 2K_3[SbS_3]$$
$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3[SbS_3]$$

Întrebuinţări. Este folosit la fabricarea artificiilor, pe care le colorează în albastru; la fabricarea chibriturilor şi a sticlei roşii - rubinii.

Tetroxidul de antimoniu Sb_2O_4 este un oxid mixt, în care unul din atomi este trivalent, iar celălalt pentavalent. Se obţine prin încălzirea Sb_2O_3 în aer sau oxigen, sau prin încălzirea pentoxidului:

$$Sb_2O_3 + 1/2\ O_2 = Sb_2O_4$$

$$Sb_2O_5 \longrightarrow Sb_2O_4 + 1/2\ O_2$$

Este pulbere albă, prin încălzire devine galbenă, recăpătîndu-şi culoarea prin răcire. La încălzire puternică cu cărbune sau cianură este redusă la antimoniu:

$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$$

$$Sb_2O_4 + 4KCN = 2Sb + 4KCNO$$

Combinaţiile antimoniului pentavalent

Pentoxidul de antimoniu Sb_2O_5 se obţine prin oxidarea antimoniului cu HNO_3 concentrat. Este pulbere galbenă, care prin încălzire între 400 şi 500°C cedează oxigen, trecînd în tetroxid. Este puţin solubil în apă (deosebire de pentoxizii de fosfor sau arsen), imprimînd totuşi soluţiei caracter acid.

Acizii antimonici. S-a încercat, dar fără succes, să se obţină antimoniaţi corespunzători ionilor, SbO_4^{-3}. S-au obţinut săruri corespunzătoare acidului hexahidroxoantimonic $H[Sb(OH)_6]$, care-i cunoscut numai în soluţie. Dintre acestea mai cunoscut este hexahidroxoantimoniatul de potasiu $K[Sb(OH)_6]$, care se obţine prin topirea Sb_2O_5 cu KOH; dizolvînd topitura în apă, se separă o substanţă cristalină incoloră, relativ greu solubilă în apă:

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2\ K[Sb(OH)_6]$$

Este folosit drept reactiv al sodiului cu care formează $Na[Sb(OH)_6]$, greu solubil.

Pentafluorura de antimoniu SbF_5 se obţine prin acţiunea HF anhidru asupra $SbCl_5$:

$$SbCl_5 + 5HF = SbF_5 + 5HCl$$

Proprietăţi. Este lichid incolor, care hidrolizează puternic cu apa. Formează cu fluorurile alcaline săruri complexe:

$$SbF_5 + KF = K[SbF_6]$$

Acidul corespunzător hexafluoroantimonic, $H[SbF_6]$ nu-i cunoscut.

Pentaclorura de antimoniu $SbCl_5$ se obţine prin:

a) arderea antimoniului în clor:

$$2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5;$$

b) acţiunea clorului asupra triclorurii:

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$$

Proprietăţi. Lichid incolor, care prin răcire se solidifică. Datorită proprietăţii de a ceda clor, acţionează drept clorurant. Cu HCl concentrat formează acidul hexacloroantimonic $H[SbCl_6]$, ale cărui săruri $(K[SbCl_6]\cdot H_2O)$ cristalizează frumos.

Pentasulfura de antimoniu Sb_2S_5 (sulfur auratum) se obţine trecînd un curent de H_2S prin soluţia unei sări de antimoniu pentavalent:

$$2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10\ HCl$$

sau prin acidularea unei soluţii de tioantimoniat:

$$2Na_3[SbS_4] + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

Proprietăţi. Este galbenă-portocalie, insolubilă în apă, solubilă în sulfuri sau polisulfuri de amoniu:

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3[SbS_4]$$

Încălzită peste 200°C se descompune în Sb_2S_3 și sulf. Bazat pe această însușire este folosită la vulcanizarea cauciucului și în medicina veterinară.

Sulfoantimoniatul de sodiu $Na_3[SbS_4]\cdot 9H_2O$ se obține prin fierberea soluției de sulfură de sodiu, stibină și sulf:

$$3Na_2S + Sb_2S_3 + 2S = 2Na_3[SbS_4]$$

Se folosește de asemenea la vulcanizarea cauciucului.

3. SILICIUL

Stare naturală. Siliciul se găsește în natură sub formă de compuși. După oxigen este cel mai răspîndit element, formînd 25% din scoarța pămîntului. Compușii cei mai răspîndiți sînt silicații și bioxidul de siliciu. Apa dizolvă cantități de SiO_2, trecîndu-l în acid silicic. Sub această formă este absorbită silicea de către plantele marine și de organismele mici, care-și întăresc țesuturile cu schelet de silice. După moartea lor, scheletele cad la fundul mării, formînd după mulți ani depozitele de kiselgur.

Preparare. Siliciul se obține prin reducerea halogenurilor de siliciu sau a SiO_2. Reducerea nu se face cu cărbune, întrucît s-ar forma carbură.

- Reducerea SiF_4 cu sodiu sau potasiu la 400-500°C:

$$SiF_4 + 4K = Si + 4KF$$

- Reducerea cu magneziu a bioxidului de siliciu:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

Prin această metodă se obține siliciu sub forma unei pulberi brune, considerat în trecut drept siliciu amorf. Trebuie evi-

tat excesul de magneziu, contrar se formează siliciură de magneziu. **Siliciul se separă de MgO prin tratare cu HCl, în care MgO este solubil.**

- Prin reducerea SiO_2 cu aluminiu în anumite condiţii se obţine un siliciu cristalizat:

$$3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3 + 162 \text{ kcal}$$

- Metoda tehnică se bazează pe reducerea SiO_2 cu CaC_2:

$$SiO_2 + CaC_2 = Si + 2CO + Ca$$

iar la temperatura cuptorului electric calciul se volatilizează.

- Siliciul pur se obţine prin disocierea termică a SiH_4 sau SiJ_4.

- Reducerea cu cărbune a SiO_2 în prezenţa fierului în cuptor electric dă un aliaj de siliciu cu fier, cunoscut sub numele de ferosiliciu, cu conţinut pînă la 25% fier. Siliciul folosit în tehnică drept siliciu metalic este ferosiliciul cu 2-5% fier.

Proprietăţi fizice. Siliciul este cristalizat în octaedri cenuşii, cu aspect grafitic şi luciu metalic, sau în formă de pulbere brună. Reţeaua cristalină a siliciului este identică cu a diamantului. Siliciul are duritatea 7, astfel că poate zgîria sticla. Este însă casant, putînd fi pulverizat. Are conductibilitate electrică mică, care creşte cu temperatura.

Proprietăţi chimice. La temperatura obişnuită, reactivitatea siliciului este indiferentă, reacţionînd numai cu fluorul pentru a forma SiF_4. Încălzit între 400 şi 500°C reacţionează şi cu ceilalţi halogeni, formînd halogenurile respective (SiX_4). La 600°C se combină cu sulful, formînd SiS_2, iar la peste 600°C, arde în oxigen, formînd SiO_2. Încălzit la 1 000°C, în curent de azot, formează Si_3N_4. Peste 2 000°C se combină cu carbonul, formînd SiC, şi cu borul, formînd Si_3B_4. La 1 500°C se combină uşor cu unele metale, formînd **siliciuri**, ca: siliciuri de magneziu, fier, cupru (Mg_2Si;

FeSi; Cu_3Si_2). Importanţă tehnică prezintă siliciurile de fier şi cupru.

Siliciul nu reacţionează cu apa şi este atacat foarte greu de HF, în special acela obţinut prin reducere cu magneziu. Un amestec însă de HNO_3 şi HF dezagregă uşor siliciul la cald:

$$Si + 2HNO_3 + 6HF = H_2[SiF_6] + NO + NO_2 + 3H_2O$$

Siliciul se dizolvă uşor în hidroxizi alcalini:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Sticla, prin fierbere în apă şi soluţii alcaline, cedează siliciu, formînd silicat, care hidrolizează cu apa:

$$Na_2SiO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + 2NaOH$$

iar NaOH rezultat atacă din nou sticla.

Întrebuinţări. Siliciul este folosit ca dezoxidant al aliajelor de cupru, întrucît reduce oxizii, avînd afinitate mai mare pentru oxigen. Se mai întrebuinţează pentru aliajele de fier, cupru, aluminiu cărora le dă rezistenţă mai mare la întindere şi la oxidări. Cablurile electrice se fac azi din aluminiu, cupru sau bronz silicios. Importanţă industrială prezintă carbura de siliciu - SiC - (carborund), cu structura şi duritatea apropiate de a diamantului.

Ferosiliciul se obţine prin topirea amestecului de cuarţ, cocs şi fier în cuptor, la circa 2 000°C. Aliajele cu 15-20% Si şi care mai conţin crom şi mangan au proprietăţi antiacide şi sînt folosite la construcţia cazanelor, conductelor şi pompelor antiacide. În procedeul Bessemer se foloseşte ferosiliciul ca dezoxidant, cu scopul de a reduce FeO ce se găseşte dizolvat în fier sau oţel. Siliciul mai are însuşirea de a micşora solubilitatea carbonului în fierul topit. Siliciul pur, cristalizat este folosit ca semiconductor, la fabricarea de detectoare, fotorezistenţe, triode, pentru aparate de radio cu transistoare.

Combinaţiile siliciului cu hidrogenul

Siliciul, ca şi carbonul, se poate combina şi cu hidrogenul, însă afinitatea lui pentru hidrogen este cu mult mai slabă decît în cazul carbonului. Compuşii formaţi se numesc silani şi se obţin prin descompunerea Mg_2Si cu acid clorhidric:

$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$$

În timpul reacţiei se formează nu numai monosilanul SiH_4, ci un amestec de silani. Amestecul de hidruri format este lichefiat cu aer lichid, iar prin distilare fracţionată, lucrînd în aparatură specială şi în absenţa aerului, s-au putut izola în stare pură primii şase termeni ai unei serii, cu formula generală Si_nH_{2n+2} (analogă formulei generale a hidrocarburilor alifatice saturate C_nH_{2n+2}): monosilanul SiH_4, disilanul Si_2H_6, trisilanul Si_3H_8, tetrasilanul Si_4H_{10} etc. Primii doi termeni sînt gaze, ceilalţi sînt lichide incolore, foarte nestabile. În contact cu aerul, silanii se aprind, reacţia fiind foarte energică.

Proprietăţi chimice. Silanii se aprind în aer, formînd SiO_2:

$$SiH_4 + 2\ O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Pe cînd monosilanul nu se aprinde decît la temperatură ridicată, ceilalţi se aprind de la sine la temperatura obişnuită. Penta şi hexasilanul se aprind cu explozie. Urmele de vapori de apă descompun silanii:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

Clorul reacţionează cu monosilanul după reacţia similară clorurării metanului:

$$SiH_4 + Cl_2 = SiH_3Cl + HCl$$

putîndu-se obţine toţi produşii de substituţie: monoclorsilanul SiH_3Cl, diclorsilanul SiH_2Cl_2, triclorsilanul (silicocloroformul) $SiHCl_3$ şi tetraclorsilanul $SiCl_4$.

Combinaţiile siliciului cu oxigenul

Siliciul formează cu oxigenul doi compuşi: monoxidul de siliciu SiO şi bioxidul de siliciu SiO_2.

Bioxidul de siliciu SiO_2 (silicea) este forma cea mai răspîndită în natură. Cristalizat apare în trei modificaţii: cuarţ (hexagonal), stabil pînă la 870°C, tridimit (rombic), stabil între 870°C şi 1 470°C (poate exista şi la temperatura obişnuită) şi cristobalit, stabil între 1 470°C şi 1 705°C (temperatura lui de topire).

Cuarţul (cristalul de stîncă) este SiO_2 pur, transparent, cristalizat în prisme hexagonale, cu cîte o piramidă hexagonală la capete. El intră în compoziţia unor roci: granit, gnais, micaşist, porfir etc.

Cuarţul prezintă fenomenul de dublă refracţie, are duritatea 7 şi lasă să treacă prin el razele ultraviolete (spre deosebire de sticlă), de aceea este folosit pentru confecţionarea de lămpi cu mercur pentru raze ultraviolete. Pentru însuşirile sale optice, cuarţul mai este folosit la confecţionarea de instrumente optice, lentile pentru ochelari etc.

Datorită proprietăţilor sale piezoelectrice, cuarţul este folosit pentru instrumente electrice. Bazat pe însuşirea că la 1 700°C se înmoaie, transformîndu-se într-o pastă care la răcire devine amorfă ca sticla, şi în plus faptul că are un coeficient de dilatare foarte mic, permit cuarţului să fie prelucrat ca sticla, confecţionîndu-se din el diferite ustensile de laborator, ca: creuzete, tuburi etc.

O varietate de cuarţ, care se găseşte în Munţii Maramureşului, cu cristale regulate, curate şi cu sclipiri asemănătoare cu cele ale **diamantului** şi folosit ca piatră semipreţioasă, este cea cunoscută sub numele de diamant de Maramureş.

Foarte des cristalele de cuarţ sînt colorate diferit, datorită oxizilor metalici care sînt înglobaţi în masa lor. Aşa se cunosc: ametistul violet, citrinul galben, morionul negru, cuarţul fumuriu, cuarţul trandafiriu, folosite ca pietre de podoabă.

Alte varietăţi de SiO_2, necristalizate bine sau amorfe, sînt: aventurina, ochiul de pisică, calcedonia, onixul, jaspul, cremenea, agatul.

Varietăţi de bioxid de siliciu cu apă. Varietăţile de cuarţ descrise şi mai cu seamă cristalul de stîncă sînt SiO_2 fără apă. Varietăţile care urmează cuprind şi apă între 5-13%. Opalul este o varietate necristalizată, albicioasă, cu aspect unsuros. Există varietăţi de opal cu aspect foarte frumos, folosit ca piatră semipreţioasă. Kiselgurul sau pămîntul de infuzorii este SiO_2 amorf, de origine organică, format prin depunerea diatomeelor. Este o pulbere cenuşie sau brună, cu putere mare de absorbţie şi se foloseşte ca izolant termic sau acustic, ca adaos la fabricarea săpunului şi a hîrtiei de împachetat; datorită marii lui porozităţi, mai este folosit ca material filtrant, la fabricarea dinamitei şi a pietrei ponce sintetice. În amestec cu caolinul se utilizează la fabricarea faianţei. Tripoli sau pămîntelul este înrudit cu kiselgurul şi se foloseşte la polizarea şi şlefuirea metalelor, a pietrelor, ca umplutură la săpun şi cauciuc.

Proprietăţi fizice. Bioxidul de siliciu se topeşte între 1 550 şi 1 605°C. Dacă se taie dintr-un cristal de cuarţ, o lamelă, perpendiculară pe direcţia axei cristalografice principale, se constată că aceasta roteşte planul luminii polarizate. Cuarţul dextrogir roteşte planul de polarizaţie spre dreapta, cel levogir spre stînga. Acest fenomen (polarizaţia rotatorie) se datoreşte structurii cristaline a cuarţului.

Proprietăţi chimice. Bioxidul de siliciu este anhidrida acizilor silicici, însă nu reacţionează direct cu apa. Este atacat de HF:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

Soluţiile de hidroxizi alcalini au acţiune slabă asupra lui. Este însă atacat energic de hidroxizi alcalini prin topire:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Nefiind volatil, SiO_2 înlocuieşte anhidridele volatile din sărurile lor. Astfel, prin topire cu Na_2CO_3 se obţine silicat:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Bioxidul de siliciu amorf poate fi adus în soluţie ca silicat, prin fierbere cu soluţie concentrată de hidroxid alcalin. Prin topire cu cărbune, SiO_2 se reduce la carbură de siliciu:

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO$$

Acizii silicici. Prin tratarea silicaţilor cu HCl se pune în libertate acidul silicic corespunzător:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3 \text{ (acid metasilicic)}$$

$$Na_2(Si_2O_5) + 2HCl = 2NaCl + H_2Si_2O_5 \text{ (acid metadisilicic)}$$

Acidul silicic H_2SiO_3 se poate obţine prin tratarea soluţiei de silicat cu HCl, cînd se separă un precipitat gelatinos de acid silicic, conţinînd cantităţi variabile de apă. Nu se poate prepara în stare pură, deoarece în soluţie apoasă mai multe molecule de acid silicic reacţionează între ele, prin eliminare de apă, cu formare de macromolecule. Acidul silicic este un acid mai slab chiar decît H_2CO_3, fiind deplasat de acesta din compuşii lui:

$$Na_2SiO_3 + H_2CO_3 = H_2SiO_3 + Na_2CO_3$$

Silicaţii. Sînt foarte răspîndiţi în natură, scoarţa pămîntului fiind alcătuită în cea mai mare parte din silicaţi. Dintre silicaţii existenţi în natură, puţini sînt săruri ale acidului metasilicic, majoritatea conţinînd mai mulţi atomi de siliciu în moleculă, sînt polisilicaţi. Silicaţii s-au format în natură în timpul cristalizării magmei. Cu cît magma s-a solidificat mai repede, cu atît rocile au mai multă silice. Dintre aceste roci, mai importante sînt: granitul, bazaltul, gnaisul. Ei au drept componenţi principali un feldspat şi mică.

În laborator și în tehnică silicații se obțin prin dizolvarea SiO_2 fin pulverizat în hidroxid sau carbonat de sodiu, topit în raporturi de greutate stabilite:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2SiO_3 \text{ (metasilicat)}$$

$$2SiO_2 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2Si_2O_5 \text{ (metadisilicat)}$$

Similar se mai obțin ortosilicatul și ortodisilicatul:

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 = 2CO_2 + Na_4SiO_4 \text{ (ortosilicat)}$$

$$2SiO_2 + 3Na_2CO_3 = 3CO_2 + Na_6Si_2O_7 \text{ (ortodisilicat)}$$

Dintre silicați, numai cei alcalini sînt solubili în apă, imprimînd soluției reacție bazică. Silicații greu solubili pot trece în silicați solubili prin topire alcalină.

Întrebuințări. Silicații naturali, ca granitul (negru), porfirul (roșu) etc., sînt folosiți în cuburi mici la pavat; în blocuri mari sau plăci lustruite, la monumentele de artă, la fațadele clădirilor etc.

Mica (alumosilicat), transparentă cînd este curată, colorată în negru cînd are urme de Mg și Fe; este folosită ca izolator în electrotehnică, precum și la geamurile cuptoarelor care lucrează la temperatură înaltă.

Azbestul (silicat de magneziu) se găsește în formă de fibre, printre cristalele de bioxid de siliciu. Nu arde, de aceea este folosit la confecționarea costumelor de protecție contra incendiilor, a mănușilor, pieptarilor și măștilor pentru fochiști și sudori. De asemenea este folosit ca izolator termic pentru conducte.

Talcul (silicat de magneziu hidratat) se zgîrie ușor cu unghia (duritatea 1). Este unsuros și alunecos la pipăit, calitate ce-l face să fie folosit pentru a împiedica frecarea camerelor de anvelope. Din varietatea de talc numită steatit, se fac izolatoare electrice, precum și capetele de la lămpile de acetilenă sau capetele aparatelor oxihidrice de sudat.

Gelul de silice sau silicagelul este un precipitat de acid silicic care a pierdut mare parte de apă. Silicagelul uscat, numit xerogel, din cauza suprafeței interne foarte mari,

are putere de adsorbţie similară cărbunelui activ şi este folosit ca suport de catalizator pentru adsorbţia gazelor şi a vaporilor de SO_2, CS_2, eter, benzină, apă, la rafinarea uleiurilor etc.

O adsorbţie specială (adsorbţie de schimb) o prezintă zeoliţii, care sînt alumosilicaţi naturali, cristalini, hidrataţi. Introduşi în soluţie apoasă, cedează ionii de sodiu, luînd în schimb o cantitate echivalentă de ioni Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}. Substanţe cu capacitate de schimb se obţin şi pe cale artificială, prin topirea cuarţului cu caolin şi Na_2CO_3, numite permutiţi. Aceştia au proprietatea de schimb mai accentuată decît cei naturali şi sînt folosiţi la dedurizarea apei:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot Na_2O + Ca^{2+} \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO + 2Na^+$$

Sticla solubilă. Se obţine din nisip de cuarţ cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3. Are aspectul sticlei, solubilă în apă şi este folosită ca liant într-un chit special, necesar industriei chimice sau ca liant pentru praful de şamotă, cu care se căptuşesc cuptoarele pentru fabricarea oţelului.

Sticla este un amestec de silicaţi, dintre care unul trebuie să fie de sodiu sau potasiu. Este o soluţie solidă, subrăcită, care se obţine prin topirea, la 1 400°C, a SiO_2 şi $CaCO_3$ cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3, după cum se cere o sticlă sodică sau potasică. În locul Na_2CO_3 se poate folosi şi Na_2SO_4. Sticla, neavînd compoziţie chimică unitară, nu are punct de topire definit. Prin încălzire înainte de a deveni lichidă, se înmoaie, trecînd prin toate gradele de viscozitate, care permite să fie prelucrată prin turnare, presare sau suflare. Prin răcire se solidifică treptat într-o masă amorfă, dură şi transparentă.

Proprietăţile sticlei depind de compoziţia ei. Sticla bogată în SiO_2 se topeşte mai greu şi este mai rezistentă faţă de agenţii chimici. Alcaliile atacă sticla obişnuită mai uşor decît apa, în schimb, dintre acizi, numai HF o dizolvă. Sticla nu conduce curentul electric, fiind un bun izolator.

Combinaţiile halogenate ale siliciului

Sînt de tipul SiX_4 şi Si_2X_6 şi pot fi considerate ca derivaţi de substituţie ai silanilor. În general, combinaţiile simple SiX_4 se obţin din elemente.

Tetrafluorura de siliciu SiF_4 se obţine din acţiunea HF gazos asupra bioxidului de siliciu:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O,$$

sau din acţiunea H_2SO_4 asupra amestecului de fluorină şi silice:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

Este gaz, incolor, stabil, care fumegă la aer din cauza hidrolizei:

$$SiF_4 + 4HOH \rightleftharpoons 4HF + H_4SiO_4$$

Cu oxidul de calciu reacţionează cu flacără:

$$SiF_4 + 2CaO = 2CaF_2 + SiO_2$$

Acidul hexafluorosilicic $H_2[SiF_6]$ se obţine din tetrafluorură de siliciu şi HF sau prin acţiunea HF asupra silicei:

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$
$$SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

Se cunoaşte numai în soluţii apoase concentrate, din care prin răcire se separă dihidratul solid. Este acid bibazic, tare, sărurile lui - fluorosilicaţii - se obţin prin neutralizarea acidului cu hidroxizi sau cu carbonaţi alcalini:

$$H_2[SiF_6] + 2KOH = K_2[SiF_6] + 2H_2O$$
$$H_2[SiF_6] + Na_2CO_3 = Na_2[SiF_6] + CO_2 + H_2O$$

Datorită proprietăţii acidului şi sărurilor lui de a elibera uşor HF, se folosesc ca insecticide şi ca mijloc de conservare. Fluorosilicaţii de magneziu şi zinc se folosesc la imper-

meabilizarea betonului, deoarece formează, cu CaO din beton, CaF_2 şi H_2SiO_3, ce astupă porii, făcîndu-l impermeabil. Fluorosilicatul de sodiu se foloseşte ca opacizant al emailurilor.

Tetraclorura de siliciu $SiCl_4$ se obţine din elemente sau trecînd un curent de clor asupra amestecului încălzit de silice şi cocs:

$$SiO_2 + C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO_2$$

Este lichid, incolor, miros înţepător, fumegă la aer şi hidrolizează cu apa:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4HCl$$

Reacţia aceasta explică formarea ceţii fumigene.

Tetrabromura de siliciu $SiBr_4$ se obţine analog cu tetraclorura. Este lichidă, incoloră, fumegă în aer.

Tetraiodura de siliciu SiJ_4 se obţine prin acţiunea vaporilor de iod asupra siliciului, în atmosferă de CO_2. Este solidă, cristalină, incoloră, solubilă în CS_2; se aprinde în aer, arzînd cu flacără roşie:

$$SiJ_4 + O_2 = SiO_2 + 2J_2$$

Combinaţiile siliciului cu sulful, azotul şi carbonul

Sulfura de siliciu SiS_2 se obţine prin încălzirea la 1 100°C a amestecului de siliciu fin divizat cu sulf sau a Al_2S_3 cu SiO_2:

$$Si + 2S = SiS_2$$

$$2Al_2S_3 + 3SiO_2 = 3SiS_2 + 2Al_2O_3$$

Se prezintă sub formă de ace strălucitoare, incolore, stabile în aer uscat. Prin încălzire în aer se aprinde:

$$SiS_2 + 3\,O_2 = SiO_2 + 2SO_2$$

iar cu apa se descompune:

$$SiS_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2S$$

Azotura de siliciu Si_3N_4 se obţine prin încălzire la 1 000°C a siliciului în curent de azot. Este pulbere albă, care hidrolizează cu apa:

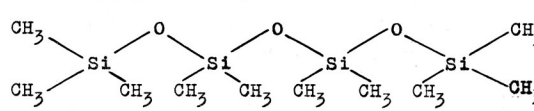
$$Si_3N_4 + 6H_2O \rightleftharpoons 4NH_3 + 3SiO_2$$

Carbura de siliciu SiC se obţine prin încălzirea la 2 000°C a amestecului de cărbune sau cocs şi silice:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

Este cristalizată în foiţe hexagonale incolore, cînd e pură; de obicei este neagră, din cauza carbonului. Este bună conducătoare de căldură; are duritatea 9,5. Foarte stabilă faţă de agenţii chimici. Este atacată numai prin topire cu hidroxizii alcalini, în prezenţa unui oxidant, deosebindu-se prin aceasta de diamant. Datorită durităţii se foloseşte sub denumirea de carborund la fabricarea prafului şi pastei de şlefuire a diferitelor obiecte dure; la tăiatul sticlei, a porţelanului; ca rezistenţă pentru cuptoare electrice; la confecţionarea creuzetelor rezistente la agenţi chimici.

Siliconii sînt produşi policondensaţi ce conţin grupe SiR_2O (în care R este un radical organic), legate fie prin catene, fie în cicluri. Cei mai simpli siliconi sînt metilsiliconii:



Siliconii cu grad mic de condensare (maxim 10 atomi de Si) sînt lichide, cu vîscozitate mică şi transparente. Cei cu grad de condensare mai mare şi care conţin catene mai lungi, liniare sau ramificate, sînt vîscoşi şi folosiţi ca lubrifianţi, la temperaturi joase, întrucît vîscozitatea lor nu variază mult cu temperatura (ulei de siliconi). Siliconii

cu grad de condensare şi mai mare au aspectul cauciucului(cauciuc de siliconi) şi sînt folosiţi ca dielectrici sau ca înlocuitori de cauciuc pentru variaţii mari de temperatură (de la -55°C pînă la +300°C). In condiţii speciale de lucru se obţin siliconi în care grupele SiR_2O sînt unite în reţele tridimensionale, ca şi la silicaţi, numite răşini de siliconi,şi se folosesc ca izolatoare electrice. Siliconii se mai folosesc pentru a conferi ţesăturilor, hîrtiei, materialelor de construcţie proprietăţi impermeabile şi ignifuge.

4. GERMANIUL

Stare naturală. Se găseşte sub formă de argirodit $4Ag_2S \cdot GeS_2$ sau $Ag_8[GeS_6]$, germanit $6CuS \cdot GeS_2$, hexatiogermanit de plumb $4PbS \cdot GeS_2$ sau $Pb_4[GeS_6]$. A mai fost identificat în cenuşa şi reziduurile de gudroane, în zgurele cuptoarelor înalte şi în cărbuni de pămînt.

Preparare:

- Pe cale uscată. Se topeşte un amestec de argirodit fin pulverizat, cu K_2CO_3 şi KNO_3, cînd argintul se separă, iar germaniul trece în metagermaniat:

$$Ag_8[GeS_6] + 7K_2CO_3 + 20KNO_3 = K_2[GeO_3] + 8Ag + 6K_2SO_4 + 7CO_2 + 20KNO_2$$

Se dizolvă topitura în apă fierbinte, cînd metagermaniatul trece în soluţie, iar prin acidulare formează bioxid de germaniu hidratat ($GeO_2 \cdot xH_2O$); acesta se deshidratează şi apoi se reduce cu cărbune sau hidrogen:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

- Pe cale umedă. Se tratează mineralul cu amestec de acid azotic şi sulfuric, obţinîndu-se $GeO_2 \cdot xH_2O$. Produsul obţinut, fiind impur, se dizolvă în acid clorhidric 20% şi se distilă apoi $GeCl_4$ formată. Trecînd vaporii de apă peste $GeCl_4$, aceasta hidrolizează:

$$GeCl_4 + xHOH \rightleftharpoons GeO_2 \cdot xH_2O + 4HCl$$

care se deshidratează şi se reduce cu cărbune, KCN sau hidrogen.

Proprietăţi fizice. Alb-cenuşiu, cu aspect metalic, cristalizează în sistem cubic. Corespunzător aşezării lui între siliciu şi staniu, are proprietăţi asemănătoare siliciului, dar şi staniului. Cu siliciul se aseamănă prin structura reţelei cristaline de tipul diamantului, prin hidrurile volatile şi halogenurile de tipul GeX_4, iar cu staniul se aseamănă prin faptul că în soluţii apoase poate exista ca ioni pozitivi şi poate forma săruri ionice.

Impurităţile de bor sau fosfor în reţea explică însuşirea lui de a reduce sau amplifica curentul.

Proprietăţi chimice. Este stabil în aer la temperatura obişnuită; încălzit la 700°C, trece în GeO_2. Se dizolvă numai în H_2SO_4 concentrat la cald:

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

iar HNO_3 concentrat îl transformă în $GeO_2 \cdot xH_2O$, fără a-l solubiliza (analogie cu staniu). Reacţionează cu hidroxizii alcalini, iar cu metalele formează aliaje.

Întrebuinţări. Este folosit în electrotehnică şi radiotehnică ca semiconductor. Un mic adaos de germaniu duraluminiului uşurează prelucrarea acestuia.

Combinaţiile germaniului bivalent

În general, aceste combinaţii sînt puţin stabile, se oxidează uşor, trecînd în compuşi tetravalenţi, de aceea sînt buni reducători.

Oxidul de germaniu GeO se obţine prin reducerea bioxidului de germaniu cu magneziu sau cu germaniu:

$$GeO_2 + Mg = GeO + MgO$$

Este fin, cristalin, negru, instabil, reacţionează cu acizii halogenaţi, formînd halogenurile respective.

Sulfura de germaniu (II) GeS se obţine:

a) pe cale uscată, încălzind GeS_2 în curent de hidrogen:

$$GeS_2 + H_2 = GeS + H_2S$$

Se prezintă sub forma unor tăbliţe strălucitoare, metalice, negre-cenuşii, insolubile în polisulfuri alcaline;

b) pe cale umedă, trecînd un curent de H_2S prin soluţie de sare de Ge (II), se obţine un precipitat roşu-brun, solubil în polisulfură de amoniu, cu formare de tiogermaniat (analogie cu staniu):

$$GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2[GeS_3]$$

Prin tratarea tiogermaniatului cu acizi precipită GeS_2 albă:

$$(NH_4)_2[GeS_3] + 2HCl = GeS_2 + H_2S + 2NH_4Cl$$

Combinaţiile germaniului tetravalent

Monogermanul GeH_4 se obţine prin reducerea $GeCl_4$ cu hidrură de litiu-aluminiu sau din Mg_2Ge, cu acizi diluaţi, cînd se obţin: monogermanul GeH_4 (p.f. 88°C), gaz; digermanul Ge_2H_6 (p.f. + 29°C) şi trigermanul Ge_3H_8 (p.f. + 110°C), lichide GeH_4 este gaz, incolor, arde cu flacără albăstruie. Trecut prin tub încălzit se disociază, depunînd oglindă metalică. Trecut prin soluţie de $AgNO_3$ formează precipitat negru, care corespunde formulei $GeAg_4$.

Tetrafluorura de germaniu GeF_4 se obţine ca trihidrat, incolor ($GeF_4 \cdot 3H_2O$), prin dizolvarea GeO_2 în HF:

$$GeO_2 + 4HF + H_2O = GeF_4 \cdot 3H_2O$$

Tetraclorura de germaniu $GeCl_4$ se obţine prin:

a) arderea germaniului în curent de clor:

$$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$$

b) prin acţiunea HCl concentrat asupra bioxidului de germaniu:

$$GeO_2 + 4HCl = GeCl_4 + 2H_2O$$

La temperatura obişnuită este lichid incolor, nemiscibil cu apa şi care hidrolizează încet, formînd $GeO_2 \cdot xH_2O$ cu caracter de gel.

Tetrabromura şi tetraiodura de germaniu se obţin trecînd vapori de iod sau brom peste germaniu încălzit. Au însuşiri similare cu tetraclorura, însă sînt mai reactive.

Bioxidul de germaniu GeO_2 se obţine prin calcinarea germaniului sau GeS în oxigen sau prin oxidarea acestora cu HNO_3, concentrat.

Este pulbere albă, cristalină, se înmoaie prin încălzire; puţin solubilă în apă, formînd soluţii coloidale de forma $GeO_2 \cdot xH_2O$, ca şi bioxidul de siliciu.

Sulfura de germaniu (IV) GeS_2 se obţine trecînd un curent de H_2S prin soluţia acidă a sării de Ge (IV):

$$GeCl_4 + 2H_2S = GeS_2 + 4HCl$$
$$K_2GeO_3 + 2HCl + 2H_2S = GeS_2 + 2KCl + 3H_2O$$

Este pulbere albă, hidrolizează treptat cu apa, formînd GeO_2. Este solubilă în sulfuri alcaline şi de amoniu, cu formare de tiosăruri:

$$GeS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2[GeS_3]$$

5. BORUL

Starea naturală. Borul se găseşte în natură numai sub formă de compuşi, ca: sassolin H_3BO_3; borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$; re-

sorit $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$; borocalcit $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$; aschanit $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$; colemanit $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$; turmalină (boro-aluminо silicat). În cantităţi mici se găseşte în: fructe, bumbac, tutun, sfeclă-de-zahăr, considerat ca un hormon anorganic al plantelor, deoarece în lipsa lui ele se ofilesc.

Preparare: a) Prin reducerea B_2O_3 cu Mg, Al sau Na (reducerea nu se face cu cărbune, deoarece s-ar forma carbură):

$$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$$

Amestecul rezultat se fierbe cu HCl, cînd MgO se dizolvă, separîndu-se de bor.

Borul obţinut prin acest procedeu este o pulbere brună, denumită bor amorf, cu un conţinut de 98% bor.

b) Pur şi cristalizat se obţine prin disocierea termică a BBr_3 în vid, depunîndu-se în stare compactă pe un fir de wolfram sau tantal incandescent (metoda Van Arkel). Tot sub această formă se mai poate obţine prin reducerea BCl_3 cu H_2 în arc electric:

$$BCl_3 + 3/2\ H_2 = B + 3HCl$$

Proprietăţi fizice. Borul pur se prezintă sub formă de cristale mici, rombice, cenuşii-negre, cu aspect metalic, foarte dure (duritatea 9), care se topesc la peste 2 300°C. Conductibilitatea mică la temperatură obişnuită creşte cu temperatura.

Proprietăţi chimice. Borul este foarte inert, din punct de vedere chimic, asemănîndu-se în aceasta cu siliciul. Cu oxigenul din aer se combină abia la 700°C, arzînd cu flacără roşiatică, formînd B_2O_3. La cald se combină cu: clorul, bromul, sulful, carbonul, nu însă cu hidrogenul, formînd respectiv: BCl_3, BBr_3, B_2S_3, B_4C. De la 900°C în sus se combină cu azotul, formînd BN, iar cu unele metale boruri, cum ar fi Mg_3B_2.

Borul este indiferent faţă de acizi. Numai HNO_3 concentrat şi apa regală îl oxidează la acid boric:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$

Cu alcaliile reacţionează prin topire, formînd boraţi:

$$B + 3NaOH = Na_3BO_3 + 3/2\ H_2$$

Borul, avînd afinitate mare pentru oxigen şi alte elemente electronegative, este reducător puternic; la temperatură ridicată, putînd înlocui metale din oxizi, sulfuri, cloruri etc. Reduce vaporii de apă:

$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Întrebuinţări. La confecţionarea aparatelor pentru măsurarea temperaturilor înalte prin metode electrice; la fabricarea oţelurilor speciale, ca feroborul, cu 10-20% B, şi a diferitelor aliaje cu Al, Cu, Ni, Si, W, folosite în tehnică pentru rezistenţa lor mecanică şi chimică mare. Ca absorbant de neutroni în tehnic nucleară. Prin adăugarea de bor oţelului, se micşorează granulaţia, se ridică duritatea şi i se ameliorează proprietăţile la aşchiere. Oţelul saturat la suprafaţă cu B are o bună rezistenţă la coroziune.

Combinaţiile borului cu hidrogenul

Borul nu se uneşte direct cu hidrogenul. Compuşii lui cu hidrogenul se pot împărţi în două, corespunzînd formulelor generale: B_nH_{n+4}, în care $n \geqslant 2$ (borani), şi B_nH_{n+6}, în care $n \geqslant 4$ (hidroborani).

Din prima grupă s-au izolat B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10} și $B_{10}H_{14}$, iar din a doua grupă: B_4H_{10}, B_5H_{11} și B_6H_{12}.

Preparare. Boranii se prepară prin tratarea borurii de magneziu cu apă sau acizi diluați:

$$2Mg_3B_2 + 12HCl = B_4H_{10} + 6MgCl_2 + H_2$$

Ceilalți borani și mai ales diboranul se obține din acțiunea hidrurii de litiu-aluminiu asupra BCl_3:

$$3Li[AlH_4] + 4BCl_3 = 2B_2H_6 + 3LiCl + 3AlCl_3$$

Amestecul de borani se separă prin răcire cu aer lichid, urmată de distilare fracționată.

Proprietăți. Boranii seamănă cu silanii. Sînt substanțe incolore, termenii inferiori sînt gazoși, cei mijlocii lichizi, iar cei superiori solizi, fiind și cei mai stabili. Încălziți, boranii se descompun în bor și hidrogen. Toți boranii hidrolizează cu apa:

$$B_2H_6 + 6HOH = 2B(OH)_3 + 6H_2$$

Boranii sînt folosiți la prepararea combustibililor necesari rachetelor de mare distanță.

Combinațiile borului cu oxigenul

Trioxidul de bor B_2O_3 (anhidridă borică) se obține prin arderea borului în oxigen sau deshidratarea acidului boric:

$$2B + 3/2\ O_2 = B_2O_3$$

$$2H_3BO_3 \rightleftharpoons B_2O_3 + 3H_2O$$

După ultima reacţie se obţine sub formă sticloasă, care-i foarte higroscopică. Trioxidul de bor este incolor, se topeşte la 600°C şi este solubil în apă, formînd acid boric:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 8 \text{ kcal}$$

Reacţia este atît de energică încît, dacă în 125 g apă se dizolvă 100 g B_2O_3, apa începe să fiarbă.

Trioxidul de bor este foarte stabil, neputînd fi redus de cărbune nici la 1 000°C. Numai în prezenţa clorului sau azotului, ce pot înlocui oxigenul, el poate reacţiona cu carbonul:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

Acidul fluorhidric îl atacă cu formare de trifluorură:

$$B_2O_3 + 6HF = 2BF_3 + 2H_2O$$

Întrebuinţări. Anhidrida borică poate fi folosită ca deshidratant, iar bazat pe însuşirea de a dizolva oxizii metalici, la lipirea metalelor:

$$B_2O_3 + CuO = Cu(BO_2)_2$$

Acidul boric (mai exact ortoboric) H_3BO_3 se găseşte în natură, dar se poate şi obţine din soluţiile apoase de borax cu acizi tari:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2\,NaCl$$

sau prin hidroliza halogenurilor de bor:

$$BCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3HCl$$

Proprietăţi. Acidul boric formează cristale solzoase albe, lucioase şi grase la pipăit. Încălzit la flacără se volatilizează, colorînd-o în verde. Se dizolvă mai uşor în apă caldă decît în rece.

Soluţiile apoase sînt foarte slab acide, datorită gradului de disociere foarte mic numai în prima treaptă de disociere.

Prin încălzire, H_3BO_3 pierde apă, trecînd în acid metaboric, şi apoi în trioxid de bor, forma sticloasă:

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{110^oC} 2HBO_2 \xrightarrow[H_2O]{150^oC} B_2O_3$$

Datorită stabilităţii sale la temperaturi ridicate, H_3BO_3, deşi acid slab, mai slab decît H_2CO_3, poate deplasa acizii puternici din sărurile lor:

$$NaCl + H_3BO_3 = NaBO_2 + HCl + H_2O$$

Acidul boric tratat cu alcool metilic sau etilic, la cald, formează esteri volatili (borat de etil sau de metil):

$$B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HO-C_2H_5\\HO-C_2H_5\\HO-C_2H_5\end{matrix} = B\begin{cases}O-C_2H_5\\O-C_2H_5\\O-C_2H_5\end{cases} + 3\,H_2O$$

care colorează flacăra în verde: reacţie de recunoaştere a borului.

Întrebuinţări. Acidul boric este folosit la: prepararea glazurilor şi emailurilor necesare industriei sticlei, a faianţei şi a metalelor emailate. Se mai foloseşte la obţinerea boraxului, la prepararea unor culori minerale; la fabricarea sticlei, mărindu-i rezistenţa faţă de variaţiile de temperatură; ca material ignifug, pentru ţesături, pentru conservarea alimentelor, la obţinerea unor antiseptice şi în cosmetică.

Boraţii (ortoboraţii) $Me^I_3BO_3$ se obţin numai pe cale uscată, prin topirea unui carbonat sau oxid cu trioxid de bor:

$$B_2O_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3BO_3 + 3CO_2$$
$$B_2O_3 + 3Na_2O = 2Na_3BO_3$$

Boraţii alcalini sînt uşor solubili în apă, soluţia avînd caracter alcalin din cauza hidrolizei. Ceilalţi boraţi sînt greu solubili.

Boraxul $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ se găseşte în natură, dar poate fi obţinut şi prin tratarea H_3BO_3 cu soluţie caldă de Na_2CO_3:

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O = Na_2N_4O_7 \cdot 10H_2O + CO_2$$

Proprietăţi. Cristalin, incolor, solubil în apă, soluţia avînd caracter alcalin. Prin încălzire la 400°C pierde apa, iar la 878°C se topeşte, trecînd într-o masă sticloasă. Această topitură poate dizolva mulţi oxizi metalici, formînd metaboraţi coloraţi caracteristic. Această însuşire este folosită pentru recunoaşterea metalelor pe cale uscată (perle de borax):

$$Na_2B_4O_7 + CuO = Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2$$

Întrebuinţări. Boraxul este folosit la obţinerea glazurilor, sticlelor colorate, sticlei de Jena, sticlei optice; în metalurgie, ca decapant al metalelor în vederea sudurii şi lipirii; la obţinerea săpunurilor nealcaline, ca mordant în vopsitorie; în cosmetică, pentru creme, unguente.

Combinaţiile borului cu halogenii

Trifluorura de bor BF_3 se poate obţine prin încălzirea tetrafluoroboratului de potasiu cu acid sulfuric concentrat:

$$2K[BF_4] + H_2SO_4 = 2BF_3 + K_2SO_4 + 2HF$$

sau prin acţiunea acidului fluorhidric asupra acidului boric:

$$H_3BO_3 + 3HF = BF_3 + 3H_2O$$

Este gaz incolor, cu miros înţepător, hidrolizează cu apa:

$$BF_3 + 3HOH \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3HF$$

Acidul tetrafluoroboric $H\left[BF_4\right]$ se obţine din acţiunea HF asupra acidului boric:

$$H_3BO_3 + 4HF = H\left[BF_4\right] + 3H_2O$$

Se cunoaşte numai în soluţii apoase. Este acid puternic, stabil faţă de apă. Sărurile lui -tetrafluoroboraţii- se obţin prin neutralizarea acidului cu hidroxizi sau carbonaţi:

$$H\left[BF_4\right] + KOH = K\left[BF_4\right] + H_2O$$

Sărurile alcaline sînt, în general, solubile în apă (excepţie face sarea de potasiu).

Triclorura de bor BCl_3 se obţine prin:

a) acţiunea HCl gazos sau a clorului asupra borului încălzit la 400°C:

$$B + 3HCl = BCl_3 + 3/2\ H_2;$$
$$B + 3/2\ Cl_2 = BCl_3$$

b) trecînd un curent de clor peste amestecul încălzit de B_2O_3 şi cărbune:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

c) trecînd vapori de CCl_4 peste B_2O_3 încălzit:

$$2B_2O_3 + 3CCl_4 = 4BCl_3 + 3CO_2$$

Este lichid incolor, fumegă în aer umed, hidrolizează uşor cu degajare de căldură:

$$BCl_3 + 3HOH \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3HCl$$

Tribromura şi triiodura de bor se obţin analog cu triclorura. Sînt cristalizate, incolore şi uşor hidrolizabile.

Combinaţiile borului cu carbonul, sulful şi azotul

Carbura de bor B_4C se obţine prin topirea în cuptor electric a amestecului de cărbune şi trioxid de bor:

$$2B_2O_3 + 4C = B_4C + 3CO_2$$

Formează cristale negre, lucioase, foarte rezistente faţă de oxigen, clor şi acizi. Este cea mai dură substanţă şi este folosită la şlefuirea diamantelor.

Trisulfura de bor B_2S_3 se poate obţine trecînd vapori de sulf peste bor încălzit:

$$2B + 3S = B_2S_3$$

sau vapori de CS_2 peste amestec de B_2O_3 şi cărbune:

$$2B_2O_3 + 3C + 3CS_2 = 2B_2S_3 + 6CO$$

Este albă, sticloasă; hidrolizează cu apa:

$$B_2S_3 + 6HOH \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 3H_2S$$

Azotura de bor BN se obţine încălzind borul în curent de azot:

$$2B + N_2 = 2BN$$

Este albă, solidă, cu duritate mică; încălzită în aer sau hidrogen nu suferă nici o schimbare. Se topeşte sub presiune la 3 000°C.

METALELE

Capitolul 17

CARACTERELE GENERALE ALE METALELOR

Din cele 103 elemente cunoscute pînă în prezent, 80 sînt metale. Ele sînt situate în partea din stînga şi de jos a sistemului periodic, la începutul fiecărei perioade.

Pentru metale este caracteristic numărul electronilor exteriori mai mic decît la nemetale. Pentru toate metalele este caracteristică proprietatea atomilor de a pierde relativ uşor electronii şi de a trece în ioni cu sarcină electrică pozitivă. Această particularitate a metalelor se manifestă atît în proprietăţile lor chimice cît şi în cele fizice.

Metalele, în stare solidă, se deosebesc de toate celelalte substanţe (atît de elemente cît şi de combinaţii) prin proprietăţi caracteristice, şi anume: conductibilitatea mare termică şi electrică, opacitate aproape totală şi putere mare de reflexie a luminii vizibile, prin aşa-numitul luciu metalic. Metalele se mai caracterizează prin aceea că nu formează decît în cazuri extrem de rare amestecuri omogene sau soluţii cu substanţe nemetalice, în schimb au mare tendinţă de a forma amestecuri între ele(aliaje), care au de asemenea proprietăţi metalice.

Metalele au proprietăţi mecanice specifice. Sînt mai mult sau mai puţin maleabile, iar unele dintre ele au şi rezistenţă mare la rupere, prin întindere, sau la compresiune.

Metalele şi în stare lichidă prezintă cele mai multe dintre proprietăţile amintite, nu însă şi în stare gazoasă. Vaporii metalelor sînt transparenţi şi nu conduc curentul electric. Ei se amestecă cu alte gaze în orice proporţie. Vaporii metalelor sînt monoatomici. Numai la vaporii metalelor alcaline s-a observat o slabă asociaţie în molecule biatomice.

Metalele pot înlocui hidrogenul din acizi, formînd săruri, în care apar ca ioni pozitivi. Proprietatea cea mai proeminentă a metalelor este uşurinţa cu care ele conduc curentul electric. Nu numai conductibilitatea specifică a metalelor este mai mare decît a electroliţilor, dar şi mecanismul transportului electricităţii este altul. Prin metale, trecerea curentului electric are loc fără migrare de substanţă; prin electroliţi, curentul este transportat de către ioni. Conductibilitatea electroliţilor creşte cînd temperatura se urcă, deoarece mobilitatea ionilor creşte. La metale, dimpotrivă, conductibilitatea creşte cînd temperatura scade, atingînd valori mari la temperaturi joase. În apropiere de zero absolut, unele metale nu mai opun rezistenţă trecerii curentului (supraconductibilitate).

Încă de mult conductibilitatea metalelor a fost atribuită prezenţei unor electroni liberi sau electroni foarte mobili în metale. Existenţa acestora face imposibilă stabilirea unui cîmp electric în interiorul metalului. Diferenţa de potenţial, care ia naştere prin aplicarea unei forţe electromotoare la marginile unui conductor metalic, se compensează imediat prin deplasarea electronilor. Cîmpul electric se transmite prin metal cu viteză apropiată de a luminii; curentul începe să treacă prin metal în toată lungimea sa, chiar în momentul în care se închide circuitul.

Prezenţa electronilor liberi se manifestă şi în alte fenomene. Astfel, sub potenţial mare electronii părăsesc suprafaţa metalului sub formă de raze catodice. De asemenea, metalele incandescente emit electroni. Opacitatea metalelor este de asemenea consecinţa faptului că ele conţin electroni liberi. Lumina este transmisă prin substanţele transparente, care sînt întotdeauna neconductoare (nemetale, săruri, combinaţii covalente), fără pierdere de energie, prin vibraţiile elastice ale ectronilor din învelişul atomilor, moleculelor sau ionilor. Electronii mobili din metale amortizează vibraţiile luminoase, transformînd energia lor în căldură sau în anumite condiţii folosind-o pentru desprinderea unor electroni de pe suprafaţa metalului (efect fotoelectric). Grafitul este negru, fiindcă în reţeaua sa există electroni mobili

(datorită unui efect de conjugare a legăturilor dintre atomi), dar mişcările electronilor sînt mărginite în planurile bidimensionale ale cristalului.

Metalele reflectă puternic lumina, din care cauză prezintă luciu metalic caracteristic, atunci cînd sînt în stare compactă. Prin pulverizare, metalele absorb aproape complet lumina şi apar colorate în negru sau cenuşiu-închis. Unele metale reflectă selectiv numai anumite radiaţii şi apar colorate. Astfel, Cu, Au şi Cs absorb lumina verde, respectiv albastră, mai puternic decît celelalte lungimi de undă şi de aceea sînt colorate. Unele elemente, ca: B, Si, Ge, As, Sb, Se şi Te, au luciu metalic caracteristic, deşi structurile lor cristaline sînt diferite de ale metalelor (semimetale). Toate aceste elemente sînt semiconductoare; conductibilitatea lor este datorită mobilităţii unora din electroni.

Conductibilitatea calorică mare a metalelor este determinată tot de electronii mobili. Aceasta rezultă din faptul că, la temperatură constantă, raportul dintre conductibilitatea calorică şi electrică este aproximativ constant la toate metalele, deşi valorile numerice ale celor două conductibilităţi variază, la diferite metale, în limite largi.

Teoria stării metalice. Constatarea cantitativă a existenţei unor electroni liberi în metale, în număr comparabil cu numărul atomilor, a condus la diferite încercări de a explica cantitativ, pe această bază, proprietăţile metalelor. O teorie veche admitea că aceşti electroni se comportă, în metal, ca un gaz de electroni, care se mişcă în voie printr-o reţea compusă din ionii metalului, în conformitate cu anumite principii ale teoriei electromagnetice clasice şi ale teoriei cinetice a gazelor. Încercarea de a calcula, cu ajutorul teoriei gazului de electroni, căldura specifică a metalelor se loveşte însă de o dificultate de principiu. Dacă electronii liberi s-ar comporta ca un gaz, căldura atomică a metalului (care, conform regulii Dulong şi Petit, este $C_a = 3R \approx 6$ cal/atom-gram) ar trebui să fie mai mare, cu valoarea 3/2 R. În realitate, regula Dulong şi Petit se aplică atît conductoarelor metalice cît şi izolatoarelor care nu posedă electroni

liberi. Electronii nu contribuie deci la căldura atomică a metalelor.

Prin lucrările lui Sommerfeld, E. Fermi şi alţii, teoria metalelor a fost aşezată pe noi baze, pornind de la un nou principiu de repartiţie a energiei între atomii metalului. Noua teorie a stării metalice prevede că, într-o bucată compactă de metal, distribuţia electronilor de valenţă este diferită de cea din atomii liberi. În timp ce, în atomii liberi electronii sînt distribuiţi într-un număr limitat de nivele de energie sau orbitali, într-un metal compact, numai electronii interiori ai atomilor ocupă asemenea nivele. Nivelele exterioare ale tuturor atomilor din metal (de exemplu, toate nivelele s sau d exterioare) se contopesc în benzi de energie mai largi. Fiecare bandă de energie este compusă dintr-o multiplicitate de nivele energetice (de exemplu, din toate nivelele 4s sau 3d, în cazul unui metal cum este Fe sau Cu), dar aceste nivele nu mai apariţin atomilor individuali, ci metalului întreg. Diferenţa între energia nivelelor unei benzi este foarte mică. Ocuparea cu electroni a nivelelor unei benzi se face conform principiului lui Pauli, fiecare nivel putînd conţine doi electroni cu spin opus.

Dacă banda considerată conţine N electroni, atunci la zero absolut se ocupă cu electroni cele N/2 nivele mai joase ale benzii. La temperaturi mai ridicate, unii din electroni sînt trecuţi pe nivele de energie mai înalte. Numai aceşti electroni, puţin numeroşi, contribuie la transportul căldurii şi al electricităţii. (Fiind puţini, contribuţia lor la căldură specifică este neglijabilă şi regula Dulong şi Petit este respectată.) Cînd se aplică o tensiune electrică, electronii din nivelele inferioare sînt ridicaţi la nivele superioare vacante ale benzii respective şi prin aceasta toţi electronii benzii pot fi accelerati, contribuţia lor la transportul electricităţii şi căldurii crescînd astfel mult. Dacă toate nivelele benzii ar fi ocupate cu cîte doi electroni fiecare, o trecere la nivelele superioare ar deveni imposibilă, acestea neputînd conţine, conform principiului lui Pauli, decît doi electroni. Conductibilităţile electrice şi termice cele mai mari le vor avea deci metalele ale căror benzi de

energie sînt ocupate pe jumătate cu electroni. În figura 41 sînt reprezentate nivelele de energie în atomul de Cu şi în Cu metalic. Drept nivel zero este considerat ionul monovalent. După cum se vede, energia de ionizare este mai mică la metal decît la atomul liber.

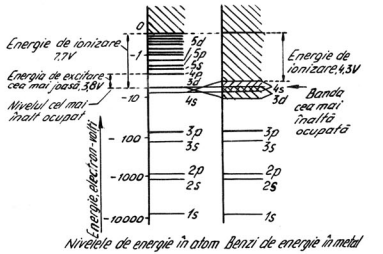


Fig.41

Cu ajutorul teoriei stării metalice este posibil să se deducă şi să se calculeze, în afară de conductibilităţile electrice şi termice, şi alte proprietăţi, ca: fenomenul termoelectricităţii, al potenţialelor de contact (efect Volta), al emisiei de electroni la incandescenţă (efect Richardson), proprietăţile magnetice, precum şi unele particularităţi ale comportării chimice a metalelor.

<u>Teoria lui Pauling a legăturii metalice</u>. Încă de mult s-a dedus posibilitatea existenţei unei legături analoge covalenţei între atomii unui metal. În majoritatea metalelor, numărul de coordinaţie al atomilor este 12, întrecînd mult numărul electronilor disponibili. După Pauling, între atomi se stabilesc legături de 2 electroni, care însă nu sînt fixe, ci se desfac şi se refac neîncetat între perechi de atomi vecini din reţea (rezonanţă), ceea ce se poate reprezenta schematic astfel:

$$\begin{matrix} Li & Li-Li & Li \\ | & & \\ Li & Li-Li & Li \end{matrix} \; ; \; \begin{matrix} Li-Li & Li-Li \\ & \\ Li-Li & Li-Li \end{matrix} \; ; \; \begin{matrix} Li & Li & Li-Li \\ | & | & \\ Li & Li & Li-Li \end{matrix} \text{ etc.}$$

De fapt, nici una dintre aceste structuri nu reprezintă repartiţia reală a electronilor între atomii metalului, ci această repartiţie este cea intermediară între un număr imens de posibilităţi. Numărul de electroni este prea mic pentru a forma covalenţe adevărate, şi de aceea electronii de valenţă

se repartizează egal, statistic, între toţi atomii, fiind totodată foarte mobili. Asemenea legături nefiind dirijate, atomii sau mai exact ionii adoptă aşezările cele mai sărace în energie, care corespund structurilor compacte determinate experimental. Cu cît metalul posedă mai mulţi electroni de valenţă, cu atît numărul de legături pe care le poate forma cu atomii vecini este mai mare. La metalele tranziţionale, participă la formarea de legături metalice, în afară de orbitalii s şi p ai stratului exterior şi orbitalii d ai stratului imediat inferior, incomplet ocupat cu electroni (de exemplu, la un metal din perioada a 4-a, orbitalii hibridizaţi $3d^5$,4s şi $4p^3$).

Numărul maxim de legături le formează metalele tranziţionale din grupa a VI-a (în care cei cinci orbitali d sînt ocupaţi fiecare cu 1 electron). Aceasta explică pentru ce razele atomice descresc de la grupa I la grupa a VI-a, rămîn apoi constante pînă la grupa a VIII-a, spre a creşte din nou la elementele următoare. Alte proprietăţi, ca punctul de topire, rezistenţa la rupere şi compresiune, duritate, au valori mari la metalele cu raze atomice mici. Maximul de coeziune în stare solidă îl prezintă deci metalele din subgrupa a VI-a şi în grupele vecine cu aceasta.

Deşi mai mult calitativă, teoria aceasta explică multe din proprietăţile metalelor, folosind noţiunile uzuale ale teoriei electronice.

Greutatea specifică. După greutatea specifică, metalele se împart în:

a) metale uşoare, cu greutatea specifică mai mică de 5 (cel mai uşor metal este litiu $\gamma = 0,59$). Din această clasă fac parte metalele: alcaline, alcalino-pămîntoase şi pămîntoase;

b) metale grele, cu greutate specifică mai mare ca 5 (cel mai greu metal este osmiul $\gamma = 22,45$). Acestea sînt mai puţin electropozitive şi au afinitate mai mică faţă de oxigen, decît cele uşoare.

Punctul de topire şi fierbere. Metalele uşoare sînt, în general, şi cele mai uşor fuzibile. Printre cele grele există

dimpotrivă foarte multe metale greu fuzibile. Cel mai scăzut punct de topire după mercur (-39°C) îl are cesiul (28°C), iar cel mai ridicat îl are wolframul (3370°C). În majoritatea cazurilor, punctele de fierbere ale metalelor sînt foarte ridicate: cuprul fierbe la 2 595°C, fierul la 3 000°C, iar platina la 4 400°C. Diferenţa între punctele de topire ale metalelor este folosită pentru a putea separa metalele unele de altele, apoi la fabricarea aliajelor şi la prelucrarea metalelor.

Proprietăţi magnetice. După comportarea lor în cîmpul magnetic, metalele se împart în diamagnetice şi feromagnetice.

- Metalele diamagnetice sînt cele care introduse în cîmp se magnetizează în sens invers cu cîmpul şi împrăştie liniile de forţă ale cîmpului, fiind mai puţin permeabile. Fac parte: Cu, Ag, Au, Sn, Pb, Bi.

- Metalele paramagnetice se magnetizează în cîmpul magnetic în acelaşi sens cu el şi concentrează în ele liniile de forţă. Fac parte: Al, V, Ti, Cr, Mn, Pt.

- Metalele feromagnetice produc efect similar celor paramagnetice, dar de circa 1 milion ori mai puternic. Fac parte: Fe, Co, Ni. Metalele feromagnetice, mai ales fierul şi oţelul, sînt folosite pentru busole, la fabricarea electromagneţilor necesari la electromotoare, dispozitive automate de comandă.

Structura cristalină a metalelor. Cercetări cu raze X au arătat că metalele cristalizează în una din următoarele trei tipuri de reţele cristaline:

a) reţea cubică cu feţe centrate. În această reţea ionii sînt aşezaţi în vîrfurile cubului şi în centrele feţelor. Cristalizează în asemenea tip de reţea: Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, Pt;

b) reţea hexagonală compactă. Ionii în această reţea sînt aşezaţi în vîrfurile şi în centrele feţelor unui hexagon. În asemenea tip de reţea cristalizează Mg, Zn, Cd;

c) reţea cubică centrată intern, în care ionii se află în vîrfurile şi centru cubului. În asemenea tip de reţea cristalizează: Cr, V, Mo etc.

În rețeaua cubică și hexagonală compactă, îngrămădirea ionilor este cea mai densă; fiecare ion de metal este înconjurat de alți 12 ioni în imediată vecinătate. În rețeaua cubică centrată intern așezarea ionilor este mai puțin densă; fiecare ion metalic este înconjurat de alți opt ioni. Asemenea rețele cristaline pot primi impurități, fără ca să fie distruse. Așa se explică formarea aliajelor.

Proprietăți mecanice. Metalele opun o anumită rezistență forțelor exterioare care acționează asupra lor și pot produce întinderea, comprimarea, îndoirea, răsucirea ruperea și chiar sfărîmarea metalelor. Deformările produse asupra metalelor de forțe exterioare pot fi elastice și plastice sau permanente. Într-o deformare elastică rețeaua cristalină a metalului își recapătă forma inițială după încetarea acțiunii forței exterioare, deoarece se modifică numai distanța între atomii rețelei cristaline. În cazul deformărilor plastice se deformează unele părți, care nu mai revin la poziția inițială după îndepărtarea forței exterioare. Elasticitatea și plasticitatea metalelor sînt diferite. Ele cresc la încălzire, din care cauză înainte de prelucrare metalele se încălzesc. Metalele plastice sînt ductile, adică pot fi trase în fire subțiri cu ajutorul filierelor, și maleabile, adică pot fi trase în foi subțiri cu ajutorul laminoarelor.

Duritatea este proprietatea metalelor de a rezista la acțiuni mecanice care tind să le distrugă suprafața. În scara lui Mohs, duritatea variază de la 0,2 la Cs, sub 1 la metalele alcaline, 7 pentru W, Ta, Os și 9 la Cr.

Proprietățile chimice ale metalelor depind de configurația lor electronică. Din acest punct de vedere se disting metale propriu-zise și metale de trecere.

Metalele propriu-zise sînt așezate în primele 4 grupe principale ale sistemului periodic, au caracter puternic electropozitiv, care crește cu Z, valențe invariabile, iar ionii respectivi sînt incolori și manifestă tendință redusă de a forma complecși (excepții Sn și Pb).

Metalele de trecere sînt așezate în grupele secundare, au caracter electropozitiv mai slab decît la metalele propriu-zise și scade cu Z. Funcționează cu valențe care variază de la

+1 la numărul grupei. Ionii cu valenţe inferioare îşi manifestă caracterul metalic specific subgrupei, iar cei cu valenţă superioară, caracter nemetalic (formează anioni).

Ionii metalelor de trecere sînt în general coloraţi şi paramagnetici. Tot în categoria metalelor de trecere intră şi lantanidele cu Z = 57 - 71 şi actinidele cu Z = 89 - 103.

Oxizii metalelor au, în general, caracter bazic. La valenţă maximă oxizii metalelor din subgrupe au caracter de anhidridă. Unii oxizi metalici au caracter amfoter (Zn, Al, Cr).

Seria tensiunilor electrochimice ale metalelor. Prin verificări experimentale, Volta, constatînd că unele metale pot lua locul altor metale din soluţiile apoase ale sărurilor lor, a aranjat metalele într-un şir. Aceasta s-a numit mai tîrziu seria tensiunilor electrochimice ale metalelor, deoarece poziţia fiecărui metal în serie este exact determinată de diferenţa de potenţial care se produce la cufundarea metalului respectiv în soluţia uneia din sărurile sale. Această diferenţă de potenţial se numeşte potenţial de electrod al metalului şi poate servi ca măsură a activităţii chimice în reacţiile sale din soluţie.

Prin compararea potenţialelor metalelor cu potenţialul unui metal ales ca etalon se obţin potenţialele relative ale metalelor. În practică, ca electrod etalon se foloseşte electrodul normal de hidrogen, al cărui potenţial s-a luat egal cu zero. Electrodul normal de hidrogen se compune dintr-o lamă de platină platinată, cufundată în soluţie de acid sulfuric 2n, prin care barbotează hidrogen gazos pur, la presiunea de 1 at. Hidrogenul se dizolvă în platina spongioasă, sub formă de atomi liberi, care au tendinţa de a trimite ioni de hidrogen în soluţie, comportîndu-se deci ca un metal.

Diferenţa de potenţial care apare între un metal introdus în soluţia uneia din sărurile sale ce conţine un ion-gram de metal la litru şi electrodul normal de hidrogen reprezintă potenţialul normal al metalului respectiv.

Cînd valorile potenţialelor metalelor sînt mai mici decît ale electrodului de referinţă, ele se notează cu minus, iar cînd sînt mai mari, cu semnul plus. În tabela 19 se indică potenţialele normale ale unor metale.

Tabela 19

Metal/ion	volţi	Metal/ion	volţi
K/K^+	-2,90	Co/Co^{2+}	-0,29
Ca/Ca^{2+}	-2,80	Ni/Ni^{2+}	-0,25
Na/Na^+	-2,71	Sn/Sn^{2+}	-0,16
Mg/Mg^{2+}	-2,38	Pb/Pb^{2+}	-0,13
Al/Al^{3+}	-1,69	H_2/H^+	-0,00
Mn/Mn^{2+}	-1,10	Cu/Cu^{2+}	+0,35
Zn/Zn^{2+}	-0,76	Hg/Hg^{2+}	+0,793
Fe/Fe^{2+}	-0,51	Ag/Ag^+	+0,808
Cd/Cd^{2+}	-0,40	Au/Au^{3+}	+1,38

Prin aşezarea metalelor, inclusiv a hidrogenului după valoarea descrescîndă a potenţialelor lor negative, se obţine seria tensiunilor electrochimice (seria tensiunilor) (tabela 20).

Tabela 20

Scăderea activităţii chimice a atomilor	În natură acestea metalele nu se găsesc în stare nativă	K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr	Aceste metale înlocuiesc hidrogenul din apă şi acizi diluaţi	Potasiu, Calciu, Sodiu, Magneziu, Aluminiu, Mangan, Zinc, Crom	Acestea formează oxizi stabili
	Se găsesc rareori în stare nativă	Fe, Ni, Sr, Pb, H		Fier, Nichel, Staniu, Plumb, Hidrogen	
	Se găsesc deseori în stare nativă	Cu, Bi, Sb, Hg, Ag	Sînt atacate de acizi oxidanţi	Cupru, Bismut, Antimoniu, Mercur, Argint	Acestea formează oxizi care se descompun la cald
	Se găsesc în general în stare nativă	Pt, Au	Nu sînt atacate de acizi	Platină, Aur	

Cu cît metalul este aşezat mai la începutul seriei, cu atît cedează mai uşor electronii de valenţă trecînd în ioni, adică este mai activ. Acceptarea electronilor de către ionii metalului este mai accentuată cu cît acesta se găseşte aşezat mai la sfîrşitul seriei de activitate.

Puterea de combinare a metalelor cu oxigenul este mai energică cu cît metalul este aşezat mai la începutul seriei. Astfel K, Na şi Ca se oxidează direct în aer, la temperatura obişnuită, iar metalele de la Mg pînă la Pb se oxidează în aer, prin încălzire. Cuprul şi mercurul se oxidează în aer numai prin încălzire puternică, iar Ag, Au şi Pt nu se combină cu oxigenul nici la temperatură ridicată, de aceea acestea se mai numesc şi metale preţioase. Cu cît oxidarea se face mai energic, cu atît oxidul rezultat este mai stabil şi deci mai greu de redus de hidrogen. Astfel, pe cînd Ca O nu poate fi redus de hidrogen, CuO se reduce uşor.

După aşezarea metalelor în serie faţă de hidrogen, rezultă şi comportarea lor diferită. Astfel, cele aşezate înaintea hidrogenului îl pot înlocui din compuşi, deoarece atomii lor cedează electronii mai uşor decît atomii de hidrogen. Cu cît metalul este aşezat mai departe de hidrogen, cu atît îl înlocuieşte mai energic. Astfel, K şi Na deplasează energic hidrogenul din apă la temperatura obişnuită, Ca, la o slabă încălzire, Mg, din apa adusă la fierbere, iar Fe descompune vaporii de apă la incandescenţă. Metalele după hidrogen nu-l înlocuiesc, întrucît atomii lor pierd mai greu electronii decît atomii de hidrogen. Astfel, Cu, Ag, Au nu reacţionează cu apa în nici o condiţie.

Similar se comportă metalele şi faţă de acizi. Pe cînd cele de la începutul seriei pînă la hidrogen reacţionează cu acizi diluaţi, punînd hidrogen în libertate, cele de după hidrogen pînă la Ag sînt atacate numai de acizi oxidanţi concentraţi. Aceştia oxidează întîi metalul, iar oxidul rezultat reacţionează cu o nouă cantitate de acid, formînd apa. Aurul şi platina nu sînt atacate de nici un acid.

Cu halogenii, metalele se combină direct, formînd halogenuri, energia de combinare fiind foarte mare la metalele alcaline (cu explozie), iar Au şi Pt nu sînt clorurate decît de apa regală.

Capitolul 18

METODELE GENERALE DE OBȚINERE A METALELOR

În natură, marea majoritate a metalelor se întîlnesc sub formă de oxizi, sulfuri, carbonați, sulfați și silicați. Unele metale, ca: Hg, Ag, Au, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, se găsesc și în stare liberă și atunci se numesc nativi. Metalele se pot găsi în natură sub formă de minerale sau minereuri. Mineralele sînt conpuși anorganici cu compoziție bine definită, existente ca atare în scoarța pămîntului, cristalizate sau amorfe (de exemplu: PbS, ZnS etc.). Minereurile sînt minerale mai mult sau mai puțin pure, așa cum sînt scoase din zăcămînt, din care se extrag metalele sau nemetalele.

Minereurile pot conține un singur metal sau mai multe (de exemplu: Ag și Pb sau Fe și Cr). Minereurile care conțin, alături de metalul principal, și nemetale se numesc minereuri complexe. Procedeele de extragere a metalelor din minereuri formează metalurgia metalelor respective. Minereurile sînt însoțite de substanțe de natură argiloasă sau calcaroasă, care formează ganga (sterilul). Aceasta nu influențează calitatea metalului, însă îngreuiază procesul de obținere, micșorînd indicii tehnico-economici. Uneori, minereul conține și impurități, care înrăutățesc calitatea metalului și trebuie înlăturate. Astfel, prezența S, P sau As într-un minereu îi micșorează valoarea industrială.

Pentru obținerea metalelor, minereurile sînt supuse la trei operații: a) prepararea minereurilor; b) extragerea metalelor; c) rafinarea metalelor.

Operațiile de preparare constă în: sfărîmarea minereului, care se face cu ajutorul concasoarelor (fălci, giratorii, cilindri); măcinarea (pulverizare), care se face cu mori; sortarea granulometrică (grătare, ciururi) și apoi spălarea cu

apă (levigaţie) pentru îndepărtarea sterilului, care, fiind mai uşor, este luat de apă, iar minereul se depune. Minereurile sărace sînt supuse operaţiei de îmbogăţire (concentrare), care se poate face prin separare magnetică, zetaj (diferenţă de greutate specifică) şi flotare.

Din minereurile astfel tratate, extragerea metalelor se poate face prin diferite metode:

a) Metoda descompunerii termice. Compuşii metalelor cu potenţiale de oxidare mici se descompun la temperaturi mai joase decît combinaţiile analoge ale celorlalte metale. Astfel, prin simplă încălzire, oxizii de Pt, Ag şi Hg trec uşor în metal şi oxigen, pe cînd oxizii celorlalte metale se descompun la temperatură înaltă, aşa că pentru metalele comune metoda nu prezintă interes practic. La fel ca oxizii se descompun şi sărurile:

$$AuCl_3 = Au + 3/2\ Cl_2$$

sau unii complecşi:

$$(NH_4)_2\left[PtCl_6\right] = Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

Metoda descompunerii termice dă rezultate bune chiar la metalele comune, cum sînt alcalino-pămîntoase, cînd se aplică unor compuşi prin a căror descompunere se formează moleculele stabile în fază gazoasă. Un asemenea caz se întîlneşte la azidele de Pb, sau Ra. Unele metale se pot obţine sau separa de alte metale prin intermediul carbonililor metalici. Astfel, trecînd $Ni(CO)_4$ peste material ceramic încălzit la 200°C se obţine nichel pur:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$$

b) Metoda electrochimică. Reducerea ionilor metalici la metale pe cale electrochimică poate avea loc în soluţie sau în topitură. Este ştiut că în timpul electrolizei se pot descărca concomitent la catod doi ioni: ionul pozitiv al electrolitului (ionul metalic) şi ionul de hidrogen al apei. În funcţie de potenţialul normal al metalului, deci de aşezarea lui

în seria tensiunilor, de concentraţia ionilor din soluţie şi de natura catodului, se descarcă pe acesta fie ionii metalului, fie cei de hidrogen. Cu cît metalul este mai electropozitiv, deci cu potenţialul negativ mai mare, cu atît ionii săi se descarcă mai greu, de aceea ionii metalelor situate în dreapta hidrogenului se descarcă mai uşor decît ionii de hidrogen; la electroliza sărurilor acestor metale se depune pe catod metalul respectiv (Cu, Ag, Hg, Pt, Au). Ionii metalelor din stînga hidrogenului în seria tensiunilor se descarcă mai greu decît ionii de hidrogen, şi anume cu atît mai greu cu cît valoarea potenţialului lor normal are valoare mai negativă. De aceea, la electroliza acestor săruri, la catod se degajă hidrogen. Din acest motiv, metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase nu se pot obţine prin electroliza soluţiilor apoase ale sărurilor lor, ci prin electroliza sărurilor topite. Dacă catodul este de mercur, aceste metale pot fi preparate prin electroliza soluţiilor apoase de hidroxizi sau halogenuri, întrucît se formează la catod amalgame care sînt greu descompuse de apă.

Metoda electrochimică se aplică pe scară mare la rafinarea metalelor. Pentru aceasta, catodul este format din metalul pur (Cu, Ag, Au etc.), iar anodul din metalul care trebuie purificat.

În timpul electrolizei, anodul se dizolvă şi se depune pe catod. Pe acelaşi principiu se bazează acoperirea suprafeţelor metalice cu alt metal, metodă cunoscută sub numele de galvanostegie.

c) Metoda dezlocuirii cu agenţi reducători. Reducătorii ce se pot folosi pentru obţinerea metalelor sînt, după caz, carbonul, oxidul de carbon, metalele mai active, hidrogenul, compuşii hidrogenului uşor oxidabili şi alţii.

- Reducerea cu cărbune (cocs) este cea mai folosită pentru obţinerea metalelor, deoarece carbonul formează CO cu oxigenul oxidului metalic, iar metalul rămîne liber în stare topită. Metoda se aplică oxizilor metalelor a căror căldură de formare este $\leq$ 94 kcal/mol. Metalele puternic electropozitive: alcaline, alcalino-pămîntoase cele din grupa a III-a,

precum şi Ti, Zr, Hf, Cr, W, Mn nu se pot obţine prin reducerea oxizilor respectivi cu cărbune, deoarece formează carburi.

- Reducerea cu oxid de carbon pleacă iniţial de la cărbune, care, arzînd incomplet, trece în CO, ce ia oxigenul oxidului metalic, trecînd în CO_2, şi pune în libertate metalul. Aşa se obţine fierul din oxizi:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

- Reducerea cu alte metale mai active decît metalul oxidului se foloseşte, deoarece unii oxizi nu pot fi reduşi cu cărbune, întrucît formează carburi. Astfel, reducerea oxizilor metalelor cu puncte de topire ridicate, ca: V, Cr, W, Mn, se face practic cu Al (aluminotermic). Reacţia este puternic exotermă, temperatura ajungînd la 2 000°C, cînd metalul redus se topeşte, separîndu-se de Al_2O_3 rezultat din reacţie:

$$Me^{III}_2O_3 + 2Al = 2Me^{III} + Al_2O_3$$

Uneori, reducerea se poate face şi cu alte metale. Astfel, unele metale se obţin din cloruri, prin încălzire cu sodiu, calciu sau magneziu.

Unele sulfuri trec direct în metale, fără a mai trece prin oxizi, dacă se topesc cu fier. Procedeul numit prin precipitare se bazează pe afinitatea mai mare a sulfului faţă de fier decît faţă de metalul din sulfură:

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$
$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$$

Sulfurile metalelor nobile, prin prăjire, trec în metalul respectiv şi SO_2.

Reducerea cu hidrogen se foloseşte în cazul oxizilor metalelor aşezate după Mn în seria tensiunilor (Fe, Ni, Mo, W), cînd se obţin metalele respective în stare fin divizată foarte reactivă (piroforică):

Fasc. 2c oda 9918/1966

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

În cazul cînd minereul este sulfură sau carbonat, se prăjeşte pentru a obţine oxidul respectiv, care apoi se reduce.

- Reducerea pe cale umedă se poate aplica la metale cu potenţiale mai negative ca hidrogenul (Cu, Hg, Bi), care pot fi reduse din soluţiile apoase ale sărurilor lor sub acţiunea unor reducători, ca: hidrazina, hidroxilamina, ditionii - ţii, arsina, hipofosfaţii etc.

Sărurile metalelor preţioase şi ale mercurului reacţionează cu ionii Sn^{2+} (care prin oxidare trece în Sn^{4+}), iar cationii acestor metale se reduc.

Metalele ca Ag, Au, Pt se reduc din soluţii cu substanţe organice uşor oxidabile, ca: glucoză şi aldehide în soluţie bazică, la cald. Fabricarea oglinzilor este o aplicaţie a acestor metode.

Procedeele metalurgice de obţinere a metalelor depind de natura minereurilor şi pot fi clasate în trei grupe:

- Procedee pirometalurgice (pe cale uscată), care folosesc temperaturi înalte pentru obţinerea metalelor. Astfel, prăjirea sulfurilor, calcinarea carbonaţilor, oxalaţilor sînt procedee pirometalurgice.

- Procedee hidrometalurgice (pe cale umedă), care prelucrează minereurile cu soluţii apoase de reactivi chimici, în vederea obţinerii metalelor.

- Procedee electrometalurgice, care folosesc curentul electric pentru obţinerea metalelor din minereuri şi se împart în: procedee electrotermice, cînd curentul electric folosit serveşte ca sursă de căldură necesară procesului, şi procedee electrochimice, cînd curentul electric acţionează electrolitic, adică dirijează ionii electrolitului sau ai topiturii spre electrozi.

Prepararea metalelor de înaltă puritate. În multe ramuri ale industriei actuale (semiconductoare, nucleare, cosmonautice) sînt necesare metale de înaltă puritate, ale căror proprietăţi fizice şi mecanice diferă de cele ale metalelor obişnuite. Astfel, Al de mare puritate este mai bun conductor decît Al obişnuit şi tot atît de moale ca şi Pb; la

fel, Ti şi Cr nu mai sînt casanţi, putînd fi laminaţi în foi subţiri.

Procentele de impurităţi permise în astfel de metale sînt extrem de mici şi sînt puse în evidenţă prin analize spectrale.

Obţinerea metalelor de înaltă puritate se face prin diverse procedee:

a) Distilarea sau sublimarea în vid se bazează pe diferenţa punctului de fierbere a metalului ce trebuie purificat de cel al impurităţilor. Se purifică astfel: Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn.

b) Topirea zonală se bazează pe solubilitatea mai mare a impurităţilor în faza lichidă(din topitură) decît în faza solidă. Metalul de purificat, în formă de bară, se aşază într-un creuzet special, care este deplasat cu viteză foarte mică printr-un cuptor încălzit la o temperatură la care metalul se topeşte. Deoarece impurităţile se adună în zona topită, o dată cu deplasarea zonei de metal topit de-a lungul barei, impurităţile se deplasează şi ele concentrîndu-se la un capăt al barei. Repetîndu-se de mai multe ori operaţia, se ajunge la metale din ce în ce mai pure. Se obţin astfel: Cu, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Sb, Bi, V, Se, U, Co, Ni.

c) Descompunerea compuşilor volatili cu filament incandescent (metoda van Arkel) se bazează pe faptul că unele metale, ca: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, formează, prin încălzire cu iod, ioduri volatile, care se descompun în elemente, în contact cu un filament metalic menţinut la 1 200°C. Iodul eliberat reacţionează din nou cu metalul nepurificat, formînd o nouă cantitate de iodură etc. În afară de ioduri se folosesc şi alţi compuşi volatili.

d) Topirea în vid înaintat cu ajutorul unui bombardament electronic ca sursă de căldură. Bara de metal care urmează a fi purificată se introduce vertical, cu viteză reglabilă, într-un cuptor cu vid, unde, supusă bombardamentului electronilor emişi de catod, se topeşte, culegîndu-se într-un creuzet cu apă. Impurităţile se volatilizează la temperatura respectivă. Se pot purifica astfel: Si, Ge, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, Fe, Ni etc.

Capitolul 19

GRUPA I PRINCIPALĂ

Metalele din această grupă se numesc alcaline, deoarece hidroxizii de sodiu şi potasiu erau cunoscuţi sub numele de alcalii. Din aceste alcalii în stare topită s-au obţinut pentru prima dată, prin electroliză, sodiu şi potasiu.

Starea naturală. Din cauza reactivităţii lor mari, se găsesc în natură numai sub formă de compuşi. Sodiul şi potasiul sînt cei mai răspîndiţi în scoarţa pămîntului în proporţii aproape egale, 2,6 şi 2,4%; fiind componenţii principali ai silicaţilor, ca: albitul $Na[AlSi_3O_8]$ şi ortoza $K[AlSi_3O_8]$. Litiul apare în unii silicaţi ca spodumen. $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, lepidolit $(Li,K(F,OH)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ şi în trifilin (Li,Na) (Fe,Mn) PO_4. Numele de litiu (lithos = piatră) i-a fost dat din cauză că el, spre deosebire de celelalte metale alcaline, nu se găseşte în natură sub formă de clorură, ci aproape numai sub formă de silicaţi. Rubidiul şi cesiul sînt elemente foarte răspîndite, însă în cantităţi extrem de mici, ca însoţitori ai potasiului. Ei au fost descoperiţi prin analiza spectrală. Numele le-a fost dat după culoarea celor mai intense linii spectrale: roşu pentru rubidiu, albastru pentru cesiu.

Metode de obţinere. În general, metalele alcaline se pot obţine prin:

a) Electroliza hidroxizilor în stare topită, metodă aplicată în special pentru litiu şi potasiu. Pentru electroliza hidroxidului topit se foloseşte un vas de oţel (1) (fig.42), cu partea inferioară conică, introdus într-un cuptor care se încălzeşte la 330°C, pentru a menţine hidroxidul în stare topită. Drept catod serveşte o bară de oţel (2), care trece prin fundul vasului, iar drept anod, un cilindru de nichel (3).

Spaţiul catodic este despărţit de cel anodic printr-un cilindru de oţel acoperit la partea superioară cu un capac (4) şi prelungit în jos cu o sită. Cilindrul de oţel împiedică pătrunderea la anod a metalului care se separă. În cursul electrolizei, metalul topit se acumulează înăuntrul cilindrului de oţel, din care este scos periodic şi turnat în forme. Prin topirea hidroxidului, ionii de Me^+ şi HO^- devin mobili şi orientaţi de curent către catod, respectiv anod, unde au loc reacţiile:

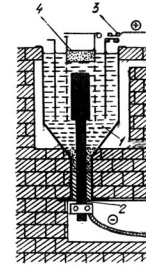


Fig.42

la catod: $2Me^+ + 2e^- = 2Me$

la anod: $2HO^- - 2e^- = H_2O + 1/2\ O_2$

Ca rezultat al electrolizei, se separă la catod metalul, iar la anod oxigenul. Apa formată se evaporă aproape total, totuşi o parte din ea este descompusă de curent, astfel încît la catod se degajă, o dată cu metalul, şi hidrogen.

b) <u>Electroliza clorurilor alcaline</u>. Deşi procedeul de fabricaţie a Li şi Na din hidroxid este mai simplu, din cauza punctului de topire mic al hidroxidului, se preferă obţinerea lor prin electroliza clorurii respective, materie primă ieftină. Instalaţia pentru electroliză este puţin deosebită şi formată dintr-un vas de oţel căptuşit cu cărămidă refractară (1) (fig.43). Anodul din grafit (2) este înconjurat de catodul de oţel (3), ai cărui pereţi exteriori sînt acoperiţi cu un material electroizolant. Sub clopotul (4) se găseşte diafragma (5), în formă de reţea, care înconjură catodul. Metalul se culege în spaţiul catodic inelar şi trece prin ţeava (6) în colectorul (7). Electroliza are loc la 600-650°C. Cesiul se poate obţine şi prin electroliza unui amestec topit de CsCN şi $Ba(CN)_2$, urmată de amalgamare şi distilarea amalgamului în vid.

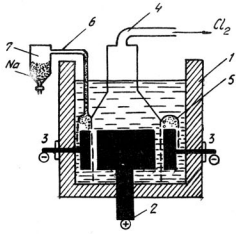


Fig.43

c) Reducerea carbonaţilor alcalini cu cărbune. Excepţînd Li_2CO_3, care nu poate fi redus, se încălzeşte un amestec intim de carbonat alcalin şi cărbune în retorte de fier, iar vaporii obţinuţi sînt condensaţi sub petrol:

$$Me^{I}_2CO_3 + 2C = 2Me^{I} + 3CO$$

d) Reducerea hidroxizilor alcalini cu magneziu sau aluminiu se aplică la obţinerea Rb şi Cs. Operaţia se face în atmosferă de hidrogen

$$2Me^{I}OH + Mg = 2Me^{I} + Mg(OH)_2$$
$$3Me^{I}OH + Al = 3Me^{I} + Al(OH)_3$$

e) Reducerea clorurilor alcaline cu calciu metalic pentru obţinerea metalelor alcaline în stare pură:

$$2Me^{I}Cl + Ca = 2Me + CaCl_2$$

Proprietăţi fizice. Toate aceste metale sînt moi, încît se pot tăia cu cuţitul. Proaspăt tăiate, cu luciu metalic argintiu (excepţînd cesiul, care este galben), care la aer devine mat, în urma oxidării. Punctele de topire şi de fierbere sînt joase, în comparaţie cu a altor metale, şi descresc cu Z (tabela 21). Au greutate specifică mică şi creşte de la Li la

Tabela 21

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartiţia electronilor						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	Q	
3	Litiu	Li	6,94	0,534	179	1340	2	1						1
11	Sodiu	Na	22,99	0,966	97,8	833	2	8	1					1
19	Potasiu	K	39,10	0,860	63,5	760	2	8	8	1				1
37	Rubidiu	Rb	85,47	1,520	39,0	696	2	8	18	8	1			1
55	Cesiu	Cs	132,90	1,870	28,45	708	2	8	18	18	8	1		1
87	Franciu	Fr	223	-	-	-	2	8	18	32	18	8	1	1

Cs. Litiul şi potasiul au greutatea specifică mai mică decît apa: plutesc pe apă. Duritatea este în general mică, descrescînd de la Li (0,6) la Cs (0,2), care este moale ca ceara. Căldura specifică descreşte de la Li la Cs.

Metalele alcaline au conductibilitatea electrică mare; Na o are de 33 de ori mai mare decît a Hg şi numai de 3 ori mai mică decît a Ag.

Prin iradiere cu lumină ultravioletă, emit electroni, intensitatea curentului de electroni fiind proporţională cu intensitatea luminii absorbite. Pe această proprietate se bazează construirea celulelor fotoelectrice. Efectul fotoelectric este mai puternic în cazul cesiului.

Pe baza studiilor spectrografice s-a stabilit că Na şi Cs sînt elemente unitare, celelalte sînt formate din izotopi.

Sodiul se aliază cu celelalte metale alcaline. Cu potasiul se aliază în orice proporţie. Aceste aliaje au un punct de topire foarte scăzut. Un aliaj de 1/3 şi 2/3 potasiu are cea mai joasă temperatură de topire (-12°C).

Proprietăţi chimice. Metalele alcaline urmînd imediat după gazele rare, atomii lor conţin un electron în plus faţă de acestea, situat la distanţă mare de nucleu, pe care-l cedează cu mare uşurinţă, transformîndu-se în ioni cu o singură sarcină pozitivă. Cedarea electronului de valenţă se face cu atît mai uşor cu cît Z creşte. De aceea, metalele alcaline sînt cei mai tipici reprezentanţi ai metalelor. Capacitatea de acceptare a electronilor lipseşte complet, aşa că ele au totdeauna numai o singură valenţă pozitivă. Aşa se explică reactivitatea lor extrem de mare faţă de elementele electronegative şi de mulţi compuşi care conţin asemenea elemente. Reactivitatea creşte o dată cu creşterea razelor atomice, de la Li la Cs, deci paralel cu creşterea caracterului electropozitiv. O dată cu creşterea lui Z, creşte şi raza atomică, fapt care determină electronul să devină mai slab legat şi să se desprindă mai uşor de nucleu, determinînd un potenţial de ionizare mai mic la aceste metale.

Structura identică a ultimului şi penultimului strat determină asemănarea dintre metalele alcaline. În acelaş

timp însă, creşterea sarcinii nucleului şi a numă - rului total de electroni din atom, de la Li la Cs, creează unele deosebiri calitative între termenii grupei, cum ar fi creşterea uşurinţei de cedare a electronilor şi accentuarea proprietăţilor metalice, o dată cu creşterea lui Z.

Metalele alcaline, cedînd uşor electronul de valenţă, sînt reducători energici. Capacitatea lor reducătoare este aşa de mare, încît ele pot reduce chiar atomii de hidrogen, transformîndu-i în ioni încărcaţi negativ.

Metalele alcaline, găsindu-se la începutul seriei ten - siunilor, dezlocuiesc hidrogenul nu numai din acizi, ci şi din apă, unde concentraţia ionilor de hidrogen este foarte mică, formînd cu aceasta baze puternice. Cel mai lent reac - ţionează Li fără să se topească; Na reacţionează aşa de puternic încît căldura de reacţie dezvoltată topeşte metalul, fără să se producă aprinderea imediată a hidrogenului; în cazul K, reacţia este însoţită de aprinderea hidrogenului degajat, care se colorează violet, iar la Rb şi Cs, reacţia este însoţită de explozie. Cu alcoolii metalelor alcaline reacţionează mai puţin energic, formînd alcoolaţi:

$$C_2H_5OH + Me^I = C_2H_5OMe^I + 1/2\ H_2$$

Metalele alcaline nu sînt stabile în aer; se combină energic cu oxigenul, acoperindu-se cu o pojghiţă de oxizi. Litiul este mai stabil. El se acoperă lent cu un strat de azotură Li_3N. Încălzit în oxigen, Li arde pentru a forma oxidul Li_2O. Sodiul se acoperă în aer cu un strat de oxid şi carbonat. Încălzit în curent de oxigen, se formează un amestec de oxid şi peroxid de sodiu.

Potasiul se acoperă în aer cu un strat de peroxid şi oxid. Aprins în aer sau oxigen, arde cu formare de superoxid. La fel, Rb şi Cs. Din această cauză, metalele alcaline se păstrează în vase închise, sub petrol, cu ale cărui compo - nente nu se combină.

Metalele alcaline, datorită caracterului lor extrem de electropozitiv, reacţionează cu hidrogenul, acesta comportîndu-se ca element electronegativ. Astfel, prin încălzirea lor în curent de hidrogen uscat se obţin hidruri:

$$2Me^{I} + H_2 = 2Me^{I}H$$

care dizolvate în amoniac lichid formează soluţii ce conduc curentul electric şi depun la catod metalul, iar la anod hidrogenul; deci acesta din urmă se găseşte în soluţie sub formă de anion (H^{-}).

Metalele alcaline reacţionează energic cu halogenii, formînd halogenurile respective:

$$2Me^{I} + X_2 = 2Me^{I}X \qquad (X = F, Cl, Br, J)$$

Intensitatea de combinare creşte o dată cu masa atomică. Sé aprind în fluor şi clor. Cu bromul, litiul şi sodiul reacţionează numai superficial, iar potasiul, rubidiul şi cesiul reacţionează cu explozie. Cu sodiul, reacţiile sînt violente numai la cald.

Cu sulful se combină energic la cald:

$$2Me^{I} + S = Me^{I}_2S$$

Cu azotul nu se combină direct decît Li, formînd azotură Li_3N.

Cu amoniacul formează amiduri:

$$Me^{I} + NH_3 = Me^{I}NH_2 + 1/2\ H_2$$

Cu carbonul se combină direct numai Li, formînd Li_2C_2. Celelalte carburi se obţin prin combinarea metalului cu acetilena:

$$C_2H_2 + 2Me^{I} = Me^{I}_2C_2 + H_2$$

De asemenea, Li este singurul care reacţionează direct cu Si, formînd siliciura Li_6Si_2, cristale violete foarte reactive.

Compuşii metalelor alcaline sînt uşor solubili în apă, cu excepţia clorurii, carbonatului şi fosfatului de litiu. Sărurile metalelor alcaline cu acizii slabi în soluţie au reacţie bazică, din cauza hidrolizei.

Întrebuinţări. Litiul se întrebuinţează în unele aliaje, mărind rezistenţa şi vîscozitatea metalului cu care este aliat. Astfel, aliajele de Al şi Li; Mg şi Li se întrebuinţează în industria aviatică. Prin tratarea Cu şi aliajelor lui cu Li, datorită marii afinităţi a acestuia faţă de sulf, azot şi hidrogen, concomitent cu dezoxidarea Cu, are loc îndepărtarea acestor elemente, obţinîndu-se aliaje cu mare plasticitate şi conductibilitate. Litiul măreşte de asemenea rezistenţa la coroziune a aliajelor Al-Zn. Sticlele care conţin Li au cel mai mare indice de refracţie.

Sodiul este folosit ca reducător şi deshidratant în laborator; la prepararea Na_2O_2 folosit la înălbit; la obţinerea NaCN şi ca un component al aliajelor antifricţiune, pe bază de plumb; în lămpile electrice monocromatice cu vapori de sodiu. Aliajele Na cu K, lichide, la temperatura obişnuită, se folosesc în locul Hg în termometrele pentru măsurarea temperaturilor înalte. Aliajul de potasiu şi sodiu 76,5%, sub numele de pneumatogen, este folosit la obţinerea Na_2O_2 necesar purificării şi regenerării aerului în aparatele de salvare:

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2\ O_2$$

Rubidiul şi cesiul se folosesc mai ales la fabricarea tuburilor de vid şi a celulelor fotoelectrice.

Tot în grupa I principală se găseşte şi franciu, obţinut ca produs de dezintegrare α a actiniului, el însuşi fiind radioactiv. Proprietăţile sale nu sînt încă bine cunoscute, deoarece timpul său de înjumătăţire este de numai 21 min.

Combinaţiile metalelor alcaline cu hidrogenul

Hidrura de litiu este cea mai stabilă hidrură alcalină. Se obţine prin încălzirea litiului la 500 - 600°C, în curent de hidrogen. Se prezintă sub forma unei pulberi afinate, albe, microcristaline.

Hidrurile celorlalte metale alcaline se aseamănă cu hidrura de litiu; sînt însă mai puţin stabile. Hidrurile reacţionează cu apa, bioxidul de carbon şi amoniacul.

Hidrurile topite conduc curentul electric: la catod se depune metalul, iar la anod se degajă hidrogenul.

Combinaţiile metalelor alcaline cu oxigenul

Prin combinarea directă cu oxigenul, numai Li dă Li_2O alături de puţin Li_2O_2. Celelalte metale alcaline formează peroxizi, de patru tipuri deosebite: $Me^I_2O_2$; $Me^I_2O_3$; Me^IO_2; Me^IO_3.

Oxidul de litiu Li_2O se poate obţine prin:

- arderea litiului în aer uscat sau oxigen (celelalte metale alcaline dau în aceleaşi condiţii peroxizi);
- încălzirea hidroxidului, azotatului sau carbonatului de litiu la 800°C, în curent de hidrogen:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O$$

$$2LiNO_3 = Li_2O + 2NO + 3/2\ O_2$$

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2$$

Este o pulbere albă poroasă, care reacţionează lent cu apa (spre deosebire de ceilalţi oxizi), formînd hidroxid de litiu.

Oxidul de sodiu Na_2O se obţine prin încălzirea azotitului sau azotatului, cu sodiu:

$$NaNO_2 + 3Na = 2Na_2O + 1/2\ N_2$$

$$NaNO_3 + 5Na = 3Na_2O + 1/2\ N_2,$$

sau prin încălzirea peroxidului sau hidroxidului cu sodiu:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$$

El este o pulbere albă, absoarbe uşor apa şi CO_2:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$
$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$$

Este redus la cald de hidrogen:

$$2Na_2O + H_2 = 2Na + 2NaOH$$

Oxidul de potasiu K_2O se obţine prin încălzirea azotatului, peroxidului sau hidroxidului cu potasiu. Este pulbere galbenă, absoarbe la fel ca Na_2O apa şi CO_2 şi este redus de hidrogen.

Oxidul de rubidiu Rb_2O şi cel de cesiu Cs_2O se obţine la fel ca ceilalţi; primul este galben, al doilea portocaliu. Sînt reduşi de hidrogen.

Exceptînd primul oxid, ceilalţi oxizi reacţionează energic cu apa, degajînd multă căldură şi formînd hidroxizi.

Peroxidul de litiu Li_2O_2 se obţine prin:

- trecerea unui curent de aer sau oxigen peste litiu topit:

$$2Li + O_2 = Li_2O_2$$

sau

- tratarea hidroxidului de litiu cu apă oxigenată:

$$2LiOH + H_2O_2 = Li_2O_2 + 2H_2O$$

Peroxidul de sodiu Na_2O_2, cel mai important dintre peroxizi, se obţine trecînd un curent de aer sau oxigen peste sodiu topit. Este pulbere, galben deschis, fiind folosit pentru însuşirile lui oxidante. Reacţionează cu apa, formînd H_2O_2. Reacţionează şi cu oxizii carbonului:

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3 + 124 \text{ cal.}$$
$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2\ O_2 + 113 \text{ cal.}$$

Pe ultima reacţie se bazează folosirea Na_2O_2, numit şi oxilită, ca sursă de oxigen în măştile antigaz, la scafandri şi pentru primenirea aerului în săli supraaglomerate.

Peroxizii de potasiu, rubidiu şi cesiu se obţin prin încălzirea puternică a superoxizilor:

$$2Me^{I}O_2 = Me^{I}_2O_2 + O_2$$

După cum s-a stabilit prin cercetarea cristalelor cu raze X, peroxizii conţin ionul $\left[O_2\right]^{2-}$ sau $\left[:\overset{\cdot\cdot}{O}:\overset{\cdot\cdot}{O}:\right]^{2-}$.

Superoxidul de potasiu KO_2 se obţine prin arderea potasiului în aer sau oxigen, în vase de aluminiu (cele de porţelan fiind atacate), sau prin acţiunea ozonului asupra KOH solid. Este pulbere galbenă, puţin stabilă, absoarbe apa şi CO_2 din aer. Cu apa şi acizii pune în libertate H_2O_2 şi oxigen:

$$2KO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + O_2 + K_2SO_4$$

Superoxidul de rubidiu şi cesiu (RbO_2, CsO_2), se obţin prin oxidarea metalelor respective dizolvate în amoniac lichid, trecînd curent de oxigen timp de mai multe ore la o temperatură între $-30^{\circ}C$ şi $-50^{\circ}C$.

Superoxizii de tipul $Me^{I}O_2$ conţin ionul monovalent $\left[O_2\right]^{-}$ sau $\left[:\overset{\cdot\cdot}{O}-\overset{\cdot\cdot}{O}:\right] \rightarrow \left[:\overset{\cdot\cdot}{O}-\overset{\cdot\cdot}{O}:\right]^{-}$.

După Pauling, cei doi atomi de oxigen din superoxizi sînt legaţi între ei printr-o legătură simplă şi o legătură de 3 electroni $\left[\overset{\cdot\cdot}{O}\overset{\cdot\cdot\cdot}{-}\overset{\cdot\cdot}{O}\right]^{-}$. Avînd un număr impar de electroni, superoxizii sînt paramagnetici şi coloraţi. Se folosesc ca decoloranţi, oxidanţi, antiseptici.

Prin reacţia hidroxizilor de potasiu şi cesiu cu ozon se obţin superoxizii KO_3 şi CsO_3, care prin cercetare cu raze X s-a dovedit că conţin ionul $\left[O_3\right]^{-}$. Sînt solizi, cu stabilitate inferioară peroxizilor. Se descompun cu apa, degajînd oxigen, şi sînt paramagnetici.

Oxizii de tipul $Me^{I}_2O_3$ ai K, Rb şi Cs sînt compuşi de forma $2MeO_2 \cdot Me_2O_2$, stabili numai în stare solidă.

Hidroxizii metalelor alcaline

Preparare. Hidroxizii alcalini se obţin prin diverse procedee:

a) Dizolvarea metalului alcalin în apă:

$$Me^{I} + HOH = Me^{I}OH + 1/2\ H_2$$

b) Procedeul caustificării constă în tratarea soluţiilor de carbonat cu lapte de var, la temperatură ridicată, în recipiente de oţel prevăzute cu agitatoare:

$$Me^{I}_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2Me^{I}OH + CaCO_3$$

Carbonatul se filtrează, iar soluţia de hidroxid se concentrează prin evaporare la vid, pînă la completa îndepărtare a apei.

c) Procedeul electrolitic este cel mai des folosit şi constă în electroliza soluţiei apoase de NaCl, respectiv KCl:

la anod: $2Cl^- - 2e^- = 2Cl \longrightarrow Cl_2$

la catod: $2Me^+ + 2e^- = 2Me^{I}$

Metalul alcalin pus în libertate reacţionează cu apa

$$2Me^{I} + 2HOH = 2Me^{I}OH + H_2$$

Pentru ca hidroxidul din jurul catodului să nu ajungă în contact cu clorul de la anod trebuie ca produsele obţinute la electrozi să se separe. După modul cum se realizează separarea se deosebesc mai multe procedee, dintre care se menţionează procedeul cu diafragma (descris la clor) şi cu catod de mercur.

Procedeul cu catod de mercur se deosebeşte de procedeul cu diafragmă prin aceea că drept catod se foloseşte mercur, iar hidroxidul obţinut este mult mai pur şi nu conţine clorură ca în procedeul cu diafragmă. In acest caz, ionii se descarcă pe mercur (deoarece faţă de mercur tensiunea de descărcare a ionilor Me^+ este mai mică decît cea a ionilor H^+). Metalul separat formează cu mercurul amalgam:

$$Me^{+} + e^{-} + nHg = Me^{I}\cdot nHg,$$

care, în contact cu apa, este descompus cu formare de hidroxid, hidrogen şi mercur (mercurul reintră în circuit):

$$Me^{I}\cdot nHg + H_2O = Me^{I}OH + 1/2\ H_2 + nHg$$

La noi în ţară se fabrică NaOH prin electroliză la Turda, Tîrnăveni şi Borzeşti.

Hidroxidul de rubidiu şi de cesiu se pot obţine şi prin reacţii de dublu schimb între sulfaţii acestor metale cu hidroxid de bariu:

$$Me^{I}_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2Me^{I}OH + BaSO_4$$

Proprietăţi. Hidroxizii alcalini au proprietăţi asemănătoare. Sînt cristalini, albi, opaci, higroscopici şi cu acţiune caustică. Prin încălzire puternică, se volatilizează fără descompunere, afară de cel de litiu. În stare topită atacă sticla, porţelanul şi platina. Sînt uşor solubili în apă (exceptînd LiOH), cu degajare mare de căldură, datorită formării de hidraţi; soluţiile lor apoase sînt bazele cele mai puternice. Caracterul bazic creşte de la LiOH la CsOH. Sînt solubile şi în alcool. În aer se carbonatează.

Întrebuinţări. Hidroxidul de sodiu serveşte la fabricarea săpunului obişnuit, în industria petrolieră, la obţinerea celulozei din lemn, la mercerizarea bumbacului şi obţinerea fibrelor sintetice, la fabricarea indigoului şi alizarinei, la obţinerea unor glazuri; KOH, la obţinerea săpunului moale, la uscarea gazelor şi absorbţia CO_2.

Halogenurile metalelor alcaline

Fluorura de litiu LiF se obţine prin trecerea unui curent de HF peste carbonat:

$$Li_2CO_3 + 2HF = 2LiF + CO_2 + H_2O$$

Este relativ greu solubil în apă şi are însuşiri de fondant.

Fluorura de sodiu NaF şi fluorura de potasiu KF se obţin prin trecerea unui curent de HF prin soluţii de hidroxizi sau carbonaţi:

$$Me^{I}OH + HF = Me^{I}F + H_2O$$

$$Me^{I}_2CO_3 + 2HF = 2Me^{I}F + CO_2 + H_2O$$

sau prin topirea CaF_2 cu sulfaţii respectivi în prezenţă de cărbune:

$$CaF_2 + Me^{I}_2SO_4 + 4C = 2Me^{I}F + CaS + 4CO$$

Fluorura de sodiu se întrebuinţează la obţinerea aliajelor şi ca fondant pentru a proteja aliajele de oxidare în timpul fabricării. Datorită acţiunii sale antiseptice, NaF se foloseşte la impregnarea lemnului; în industria fermentativă şi prepararea criolitei artificiale.

Fluorura de potasiu, fiind solubilă în apă, are întrebuinţare mai redusă: ca fondant, protejînd în acelaşi timp aliajele de oxidare.

Clorura de litiu LiCl se obţine prin dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de litiu cu HCl. Fiind solubilă în alcool şi alţi solvenţi organici, ea se deosebeşte şi poate fi separată de celelalte cloruri alcaline.

Clorura de sodiu NaCl este una din substanţele cele mai răspîndite în natură. Ea se găseşte în apa mării în proporţie de 2,6%; izvoarele de ape sărate cît şi lacurile sărate conţin cantităţi apreciabile de clorură de sodiu. În unele regiuni ale globului se găsesc zăcăminte de sare gemă, rămase în urma evaporării mărilor şi lacurilor care au existat în epocile geologice. Ţara noastră dispune de mari cantităţi de sare gemă foarte pură.

Clorura de sodiu în stare pură se poate obţine prin trecerea unui curent de HCl gazos prin soluţia saturată de NaCl. În acest mod, concentraţia în ioni de clor se măreşte, produsul de solubilitate a NaCl este întrecut şi sarea cristalizează în cristale perfect pure.

Clorura de sodiu cristalizează în cristale cubice regulate, higroscopice, uneori conţinînd incluse apă, metan şi alte gaze. Dacă se încălzesc cristale de NaCl se aud zgomote provocate de soluţia-mamă aflată în cristal, care, evaporîndu-se, crapă cristalul. Se spune că NaCl decrepită. Solubilitatea NaCl în apă este mare şi aproape independentă de temperatură.

Întrebuinţări. Se întrebuinţează la obţinerea sodiului, clorului, hidrogenului şi NaOH electrolitic; la prepararea HCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaClO şi $NaClO_3$, în tăbăcărie, în amestecuri frigorifere şi alimentaţie. În industria săpunului şi coloranţilor, în procese metalurgice ca fondant pentru protejarea aliajelor de oxidare în timpul fabricării şi ca purificator, deoarece are proprietatea de a dizolva diferiţi oxizi şi săruri, îndepărtîndu-le din aliaj.

Clorura de potasiu KCl se găseşte în natură sub formă de silvină (KCl), silvinită ($KCl \cdot NaCl$), carnalită $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şi cainită $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

Se obţine dizolvînd carnalita în apă caldă, iar prin răcirea soluţiei cristalizează întîi KCl, fiind mai greu solubilă. Industrial, se obţine prin dizolvarea carnalitei în soluţie apoasă de $MgCl_2$, în care nu sînt solubile impurităţile din carnalită (NaCl şi $MgSO_4$); se filtrează, şi din soluţie cristalizează întîi KCl:

$$KCl \cdot MgCl_2(NaCl, MgSO_4) + MgCl_2 \longrightarrow KCl + MgCl_2$$

Este cristalină (cubic), incoloră, puţin higroscopică.

Este mult întrebuinţată ca îngrăşămînt, ca materie primă pentru obţinerea $KClO_3$ şi a KNO_3. În metalurgie, ca fondant şi protejînd în acelaşi timp aliajele de oxidare.

Clorura de rubidiu şi de cesiu (RbCl; CsCl) se obţin prin tratarea carbonaţilor respectivi cu HCl.

Bromura de sodiu NaBr se obţine prin tratarea soluţiei calde de NaOH cu brom şi calcinînd, după evaporare, reziduul cu cărbune:

$$6NaOH + 3Br_2 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

$$5NaBr + NaBrO_3 + 3C = 6NaBr + 3CO$$

Este pulbere albă, solubilă în apă, folosită în medicină ca sedativ.

Bromura de postasiu KBr se obţine prin acţiunea bromului asupra piliturii de fier, apoi, prin tratarea cu o soluţie caldă de K_2CO_3, precipită Fe_3O_4:

$$4Br_2 + 3Fe = Fe_3Br_8$$

$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 = 8KBr + Fe_3O_4 + 4CO_2$$

iar din soluţia filtrată cristalizează prin evaporare KBr, în cuburi incolore, solubile în apă.

Iodurile de sodiu şi de potasiu (NaJ; KJ) se obţin analog cu bromurile.

Iodurile alcaline se folosesc în medicină, în sinteza chimică şi analize de laborator.

Sulfaţii metalelor alcaline

Sulfatul de litiu Li_2SO_4 se obţine prin acţiunea H_2SO_4 asupra $LiCO_3$. Din soluţie cristalizează la temperatura obişnuită monohidratul ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$). Din soluţii fierbinţi se separă sarea anhidră.

Sulfatul de sodiu Na_2SO_4 se obţine industrial, fie ca produs secundar la prepararea HCl, sub formă anhidră:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

fie din reacţia de dublu schimb între soluţii de NaCl şi $MgSO_4$:

$$2NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$$

Din aceste soluţii cristalizează la temperaturi joase $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, separîndu-se de $MgCl_2$, care, fiind mai solubilă, rămîne în soluţie.

Sulfatul de sodiu se foloseşte: la fabricarea sticlei, a sodei, a unor coloranţi, în industria textilă, în medicină.

Sulfatul de potasiu K_2SO_4 se obţine prin tratarea unei soluţii de $MgSO_4$ cu KCl, cînd se formează sulfatul dublu de potasiu şi magneziu, greu solubil:

$$a)\ 2MgSO_4 + 2KCl = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + MgCl_2$$

care după filtrare se tratează cu o nouă cantitate de clorură:

$$b)\ K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$$

Operaţia trebuie condusă în două etape, contrar creşte mult concentraţia în $MgCl_2$ şi reacţia (a) s-ar deplasa spre stînga.

Sulfatul de potasiu este cristalin (rombic), alb, anhidru, greu solubil în apă. E folosit la fabricarea sticlei, a aluminiului, a K_2CO_3 şi ca îngrăşămînt.

Sulfatul de rubidiu şi de cesiu (Rb_2SO_4; Cs_2SO_4) se obţin tratînd o sare sau hidroxid al acestor metale cu H_2SO_4:

$$Rb_2CO_3 + H_2SO_4 = Rb_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$2CsOH + H_2SO_4 = Cs_2SO_4 + 2H_2O$$

Azotaţii metalelor alcaline

Azotatul de litiu $LiNO_3$ se obţine prin acţiunea HNO_3 asupra Li_2CO_3:

$$Li_2CO_3 + 2HNO_3 = 2LiNO_3 + CO_2 + H_2O$$

Este cristalin, incolor şi delicvescent.

Azotatul de sodiu $NaNO_3$ (salpetru de Chili) se găseşte în natură, formînd zăcăminte mari. Produsul brut este cenuşiu şi poate fi folosit ca îngrăşămînt. De obicei, el se tratează cu apă caldă, se filtrează şi se lasă să cristalizeze,

cînd se obţine un azotat de 94-98% puritate. Cantităţi mari de $NaNO_3$ se fabrică prin absorbţia oxizilor de azot rezultaţi la fabricarea HNO_3, în soluţii de carbonat sau hidroxid, şi evaporarea soluţiei în vid:

$$NO + NO_2 + O_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2$$
$$NO + NO_2 + O_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + H_2O$$

Proprietăţi. Este cristalin, incolor, higroscopic, foarte solubil în apă, cu scădere de temperatură. Încălzit de la 380°C în sus se descompune, cedînd oxigen, fapt care-l face să fie folosit ca oxidant. Este întrebuinţat ca îngrăşământ agricol, la fabricarea HNO_3 şi în metalurgie.

Azotatul de potasiu KNO_3 (silitră) este răspîndit în natură la suprafaţă în unele ţări calde. Se poate forma în locuri umede, ca produs de degradare a substanţelor organice. Industrial se obţine prin reacţia de dublu schimb dintre $NaNO_3$ şi KCl, cunoscută sub numele de conversie:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

Separarea azotatului de clorură se face pe baza diferenţei de solubilitate a acestora, răcind amestecul. Se mai poate obţine prin absorbţia oxizilor de azot împreună cu aer în soluţie de K_2CO_3 sau KOH.

Proprietăţi: Este alb, cristalin, solubil în apă, cu scădere de temperatură. Spre deosebire de $NaNO_3$, nu este higroscopic. Prin încălzire se descompune:

$$KNO_3 = KNO_2 + 1/2\ O_2$$

Din cauza dezvoltării de oxigen, este folosit ca oxidant. În amestec cu cărbune şi încălzit explodează cu violenţă, din cauza gazelor formate:

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

Se întrebuinţează la fabricarea HNO_3 şi a îngrăşămintelor, la conservarea cărnii, la prepararea prafului de puşcă şi artificiilor.

Azotatul de rubidiu şi de cesiu ($RbNO_3$; $CsNO_3$) se obţin identic, sînt izomorfi cu KNO_3 şi au proprietăţi asemănătoare.

Azotiţii metalelor alcaline

Se obţin prin reducerea azotaţilor cu plumb:

$$Me^{I}NO_3 + Pb = Me^{I}NO_2 + PbO,$$

sau trecînd gazele, rezultate la oxidarea azotului sau a amoniacului, printr-o soluţie de carbonat sau hidroxid:

$$Me^{I}_2CO_3 + NO + NO_2 = 2Me^{I}NO_2 + CO_2$$
$$2Me^{I}OH + NO + NO_2 = 2Me^{I}NO_2 + H_2O$$

Proprietăţi. Sînt substanţe cristaline, alb-gălbui, higroscopice, solubile în apă şi folosite ca oxidanţi. Azotitul de sodiu e folosit la fabricarea coloranţilor.

Carbonaţii metalelor alcaline

Carbonatul de litiu Li_2CO_3 se obţine tratînd soluţia concentrată de LiCl cu carbonat de amoniu:

$$2LiCl + (NH_4)_2CO_3 = Li_2CO_3 \downarrow + 2NH_4Cl$$

Este alb, cristalin, puţin solubil în apă.

Carbonatul de sodiu Na_2CO_3 (soda) se fabrică prin:

a) Procedeul Leblanc, ce se bazează pe obţinerea Na_2SO_4 din NaCl (acolo unde nu este sulfat de sodiu):

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

şi încălzirea sulfatului la 1 000°C cu cărbune şi piatră de var:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Reziduul conţine CaS, din care se recuperează sulful:

$$CaS + CO_2 + H_2O = H_2S + CaCO_3$$
$$H_2S + 1/2\ O_2 = S + H_2O$$

Procedeul este însă înlocuit astăzi din considerente economice.

b) Procedeul amoniacal (Solvay) constă în introducerea unui curent de NH_3 şi CO_2 într-o soluţie concentrată de NaCl. Carbonatul acid de amoniu format în soluţie reacţionează cu NaCl, rezultînd $NaHCO_3$ şi NH_4Cl:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$
$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Fiind puţin solubil, cristalizează întîi $NaHCO_3$, separîndu-se de NH_4Cl, care rămîne în soluţie. După aceea se încălzeşte pentru a fi trecut în carbonat neutru anhidru:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Bioxidul de carbon e recirculat, iar restul de CO_2 necesar se obţine prin calcinarea pietrei de var. Prin încălzirea soluţiei de NH_4Cl cu $Ca(OH)_2$ se obţine NH_3, care este reintrodus în ciclu:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Dezavantajul procedeului este că tot clorul din NaCl se pierde, trecînd în $CaCl_2$, în schimb se obţine un carbonat pur.

Proprietăţi. Este cristalin, formînd trei hidraţi: $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 7\ H_2O$ şi $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. E uşor solubil în

apă, cînd hidrolizează, soluţia avînd caracter bazic. Prin încălzire pierde apa, trecînd în pulbere albă (sodă calcinată).

Se întrebuinţează la fabricarea săpunurilor, în industria sticlei, a smalţurilor ceramice, în industria textilă, precum şi în gospodării.

Carbonatul acid de sodiu $NaHCO_3$, numit impropriu bicarbonat, se obţine ca produs intermediar la fabricarea Na_2CO_3 după procedeul amoniacal sau trecînd un curent de CO_2 prin soluţia saturată de Na_2CO_3, la rece:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

Este alb, puţin solubil în apă, se descompune cedînd CO_2. E folosit în medicină contra acidităţii stomacale şi în chimia analitică.

Carbonatul de potasiu K_2CO_3 se obţine prin:

a) Procedeul Leblanc, ce se aplică în acelaşi mod ca la Na_2CO_3. Procedeul amoniacal nu se poate aplica la obţinerea K_2CO_3, deoarece $KHCO_3$ este cu mult mai solubil în apă şi deci nu se poate separa din soluţia perechilor de săruri reciproce.

b) Procedeul carbonatării constă în introducerea unui curent de CO_2 în soluţie de KOH:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

c) Procedeul prin formiat. După acest procedeu se amestecă soluţie de K_2SO_4 şi lapte de var, se încălzeşte la 230°C şi se introduce CO sub presiune, cînd se obţine formiat de potasiu:

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = 2HCOOK + CaSO_4$$

care după filtrare se calcinează, obţinîndu-se carbonat:

$$2KCOOK = K_2CO_3 + CO + H_2$$

d) Se mai extrage din cenuşa plantelor şi în special din cojile de floarea-soarelui rămase de la fabricarea uleiului.

Proprietăţi. Este albă, microcristalină, higroscopică, se dizolvă uşor în apă, cu degajare de căldură, formînd hidraţi alcalini.

Se întrebuinţează la fabricarea sticlei de potasiu, în industria ceramică, la glazuri, în vopsitorie, la obţinerea sticlei solubile, a KOH; KNO_3 şi KCN şi a săpunului moale.

Carbonatul acid de potasiu $KHCO_3$ se obţine trecînd un curent de CO_2 prin soluţie de K_2CO_3 pînă la saturare:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$$

Este pulbere albă, greu solubilă, soluţia avînd reacţie neutră.

Capitolul 20

GRUPA I SECUNDARĂ

Din această grupă fac parte cuprul, argintul şi aurul. Atomii acestor elemente, ca şi cele din grupa I principală, au un electron în stratul exterior. Spre deosebire însă de atomii alcalinelor, au stratul penultim format din 18 electroni. Aceste metale se aseamănă cu cele din grupa principală prin aceea că sînt monovalente în unele combinaţii. Ele formează însă combinaţii şi în stări superioare de valenţă. Starea monovalentă este cea mai stabilă pentru Ag, care numai excepţional este bivalent şi trivalent. Starea de valenţă stabilă a Cu este 2, iar a Au 3. Acest fenomen se datoreşte faptului că penultimul strat nu e deplin stabilizat şi, în anumite condiţii, atomul poate pierde nu numai electronul de pe ultimul strat, ca metalele din grupa I principală, ci încă 1 sau 2 electroni de pe penultimul strat.

Ţinînd seama că razele ionice ale Cu, Ag, Au sînt mai mici decît cele ale alcalinelor, se înţelege că electronul de valenţă este mai aproape de nucleu, deci mai strîns legat şi pentru îndepărtarea lui este necesar un potenţial de ionizare mult mai mare. De aceea, Cu, Ag, Au se oxidează mult mai greu, iar ionii lor se reduc foarte uşor.

Multe dintre deosebirile ce se observă între elementele grupei principale şi secundare se datoresc razelor atomice şi ionice. Aceasta explică, în primul rînd, deosebirile dintre proprietăţile acestor elemente, ca: puncte de topire şi fierbere joase, greutate specifică mică, calităţi mecanice slabe la alcaline şi, dimpotrivă, puncte de topire şi fierbere înalte, greutate specifică mare şi rezistenţă mecanică mare, la metalele din grupa secundară (v. tabelele 21 şi 22).

Tabela 22

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartiția electronilor K	L	M	N	O	P	Valența
29	Cupru	Cu	63,54	8,92	1083	2350	2	8	18	1			1;2;3
47	Argint	Ag	107,87	10,50	960,5	1980	2	8	18	18	1		1;2;3
79	Aur	Au	196,97	19,3	1063	2700	2	8	18	32	18	1	1;3

Metalele acestei grupe, ca și cele din grupa a VIII-a, se combină ușor cu sulful. Rețeaua cristalină este cubică cu fețe centrate, pe cînd alcalinele au rețea cubică centrată intern.

Activitatea chimică a Cu, Ag și Au este mică. În seria tensiunilor electrochimice, spre deosebire de alcaline, care au potențialele normale cele mai negative și cu cea mai mare tendință de ionizare, Cu, Ag, Au au potențialele normale pozitive și tendință mică de ionizare. De aceea, ele nu descompun apa, prezintă afinitate mică pentru oxigen, se găsesc în stare nativă, hidroxizii lor sînt baze slabe, ionii cu valență superioară au caracter oxidant, se reduc ușor și formează ușor complecși.

Combinațiile în care ele sînt monovalente se deosebesc mult de alcaline. Astfel, sărurile monovalente ale Cu și Au sînt fie foarte greu solubile, fie combinații complexe. Datorită solubilității reduse a compușilor simpli, Cu și Au există în soluție sub formă de ioni elementari în mică măsură, spre deosebire de compușii alcalini, care, din cauza solubilității și a disociației puternice, în soluție, există aproape numai ca ioni elementari. Argintul se comportă asemănător, totuși el formează unele săruri simple solubile, ca $AgNO_3$ sau Ag_2SO_4, care sînt izomorfe cu sărurile corespunzătoare sodiului.

1. CUPRUL

În stare nativă se găsește în cantități mici; de obicei, el se află sub formă de sulfuri, însoțind sulfurile altor metale: calcosina Cu_2S; calcopirita $CuFeS_2$; bornita Cu_3FeS_3;

mai rar ca cuprit Cu_2O, malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ şi azurit $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Cuprul se mai găseşte în organismul unor nevertebrate, ca: melci, stridii, caracatiţe, unde joacă rol de catalizator în procesele de oxidare din celule.

Preparare. Obţinerea cuprului se poate face prin procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice, după natura minereului, conţinutul în cupru şi condiţiile economice. Minereurile bogate se prelucrează direct, iar cele sărace se supun în prealabil operaţiei de îmbogăţire prin flotaţie.

Procedeul pirometalurgic. Materia primă cea mai importantă o formează calcopirita cu un conţinut de 2-4%, mai rar 7% cupru. Dacă minereurile sînt prea sulfuroase, se îndepărtează o parte din sulf prin prăjire parţială, iar dacă sînt prea oxidate, li se adaugă minereuri sulfuroase. În operaţia de prăjire parţială, care se face cu cantitate insuficientă de aer, se îndepărtează impurităţile, ca: As, Sb, conţinute în minereu, care trecînd în oxizi se volatilizează.

Întrucît el are afinitate mult mai mare pentru sulf decît fierul, în schimb se oxidează mai greu decît acesta, în timpul prăjirii parţiale, FeS_2 se transformă parţial în FeS, parţial în FeO şi Fe_2O_3, care se combină cu SiO_2 adăugat, formînd silicat de fier, uşor fuzibil, care trece în zgură, iar în partea de jos a cuptorului se adună masa cuproasă topită, compusă în cea mai mare parte din Cu_2S şi FeS cu conţinut 30-40% cupru:

$$4CuFeS_2 + 7\,O_2 = 2Cu_2S + FeS + FeO + Fe_2O_3 + 5SO_2$$

$$FeO + Fe_2O_3 + 3SiO_2 = 3FeSiO_3 + 1/2\,O_2$$

Masa în stare topită se toarnă în convertizor, căptuşit cu magnezită, în care se suflă lateral un curent de aer, pentru oxidarea sulfului şi fierului. Aerul se suflă lateral şi nu pe la fund, unde ar veni în contact cu metalul format, pe care l-ar oxida din nou. În convertizor, în prima fază are loc oxidarea FeS la FeO, care împreună cu SiO_2 adăugat formează zgura, care se adună în partea superioară:

$$FeS + 3/2\ O_2 = FeO + SO_2$$

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

În timpul acestei operaţii, care durează 40-60 min, se observă la gura convertizorului o flacără galbenă-verzuie. Cînd culoarea flăcării trece în albastru este un indiciu că zgura trebuie scursă, prin înclinarea convertizorului.

În a doua fază, în convertizor are loc oxidarea parţială a Cu_2S la Cu_2O, care reacţionează apoi cu sulfura netransformată:

$$Cu_2S + 3/2\ O_2 = Cu_2O + SO_2$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

Dispariţia flăcării albastre de la gura convertizorului indică terminarea operaţiei şi cuprul brut se poate turna în lingouri. Cuprul brut obţinut conţine ca impurităţi: Pb, Zn, Fe, Ag, Au, care se îndepărtează sau printr-o nouă topire în cuptoare cu flacără sau electrolitic.

Procedeul hidrometalurgic. În cazul minereurilor sărace în cupru, ca cenuşile de pirită sau deşeurile de cupru metalic, se aplică metoda pe cale umedă, care constă în transformarea sulfurii de cupru în oxid sau sulfat, prin tratare cu acid sulfuric diluat, care dizolvă cuprul conţinut. Soluţia obţinută se decantează şi se depozitează în bazine. Scoaterea cuprului din soluţie se face fie electrolitic, fie introducînd o bară de fier în soluţie, cînd cuprul este scos de fier (procedeul cementării) şi se depune.

Procedeul topirii autogene. Este un procedeu modern, introdus recent, care foloseşte ca materii prime sulfuri de cupru. Minereul se îmbogăţeşte prin flotaţie, se usucă, se pulverizează, se amestecă cu fondant, se introduce în furnal, unde este prăjit în strat fluidizat. O parte din sulf din sulfură e oxidat la SO_2, iar FeS, care este întotdeauna prezentă, trece în FeO, pe cînd Cu_2S nu se oxidează. Datorită căldurii de reacţie, se menţine în cuptor o temperatură de 1 100 - 1 200°C, cînd particulele de minereu se topesc, adunîndu-se la partea inferioară a furnalului; cuprul sub formă de mată, iar fierul cu fondantul trec în zgură.

Mata şi zgura sînt evacuate fiecare în parte din furnal. Mata trece în convertizor, unde este prelucrată la cupru brut, iar zgura în cuptor electric, în care se mai introduce cocs şi var. Carbura de calciu rezultată reacţionează cu silicaţii din zgură, formînd oţel şi un silicat bazic de calciu.

Gazele de prăjire fierbinţi, evacuate din furnal, sînt trecute într-un preîncălzitor pentru preîncălzirea aerului de combustie, iar după desprăfuire, la fabricarea H_2SO_4. De aceea este raţional a se combina uzinele de producere a cuprului cu cele pentru fabricarea H_2SO_4.

Rafinarea cuprului. Cuprul brut obţinut prin oricare din procedee este impur. Purificarea (rafinarea) se face prin:

- Rafinare termică. Se aplică cuprului brut cu procent scăzut de impurităţi şi constă în topirea lui şi oxidarea impurităţilor în curent de aer, cînd Cu_2O format parţial se reduce din nou la cupru, introducînd cărbune de lemn în topitură. Se obţine prin acest procedeu cupru cu 0,5% impurităţi.

- Rafinarea electrolitică. Se aplică în special cuprului care conţine ca impurităţi metale preţioase. Pentru aceasta, cuprul brut sub formă de lingou formează anodul, electrolitul fiind o soluţie de $CuSO_4$, acidulată cu H_2SO_4, iar catod - o placă de cupru curat. În timpul electrolizei, anodul trece treptat în soluţie şi numai Cu pur se depune pe catod. Se obţine Cu de 99,95% puritate, numit electrolitic.

Impurităţile din cuprul brut (Zn, Ag, Au, Pt) nu trec în soluţie o dată cu cuprul, ci se depun la fundul celulei, formînd nămolul anodic, de unde se recuperează.

Proprietăţi fizice. Cuprul pur este colorat în roşu, iar în foiţe pare albastru-verzui. Cristalizează în sistemul cubic. Este moale (duritatea 3), maleabil şi ductil, deci se poate prelucra uşor. Se pot obţine fire de 0,03 mm. Se modelează la presiuni mari (este folosit pentru închideri de autoclave, brîuri de proiectile). E tenace; un fir de 2 mm poate susţine o greutate de 140 kg. După Ag, este cel mai termoelectroconductibil. Cuprul se dizolvă în metale topite, formînd aliaje. Combinaţiile volatile colorează flacăra în verde-albăstrui.

Proprietăţi chimice. La temperatură obişnuită, nu este atacat de aerul uscat şi lipsit de CO_2. Peste 500°C începe să se oxideze, acoperindu-se cu un strat de Cu_2O roşu-închis; în exces de oxigen formează CuO de culoare neagră. În atmosferă umedă şi în prezenţă de CO_2 se acoperă cu strat verde de carbonat bazic $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (cocleală), care este otrăvitor; de aceea, nu se recomandă folosirea vaselor de cupru pentru pregătirea alimentelor. În prezenţa H_2S se acoperă cu un strat de sulfat bazic $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ de culoare verde-cenuşie, care îl apără de distrugere ulterioară.

Cu halogenii se combină uşor, la temperatură obişnuită. Are afinitate pentru sulf şi seleniu. Nu se combină direct cu azotul şi carbonul, chiar la temperatură ridicată. Se combină cu oxizii de azot şi formează oxizi de cupru. Cu C_2H_2, formează produşi de substituţie - acetiluri - de forma: Cu_2C_2, CuC_2.

Potrivit valorii potenţialului său normal, cuprul nu se dizolvă în acizi diluaţi decît în prezenţa oxigenului. El reacţionează cu acizii oxidanţi:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

sau cu H_2SO_4 concentrat şi la cald cu degajare de SO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

În HCl gazos şi la cald se dizolvă cu degajare de hidrogen:

$$Cu + 2HCl = \left[CuCl_2\right]H + 1/2\ H_2$$

Prin aceasta se formează un ion complex al Cu(I), care are potenţialul sub al hidrogenului. De asemenea reacţionează cu soluţii concentrate de cianuri alcaline, formînd cianură complexă:

$$Cu + 2Me^ICN + HOH = \left[Cu(CN)_2\right]Me^I + Me^IOH + 1/2\ H_2$$

Cuprul poate fi înlocuit din soluţiile lui de metale mai active.

Întrebuinţări. Datorită conductibilităţii electrice şi termice mari, este folosit pentru fabricarea cablurilor, cazanelor tubulare sau vaselor necesare industriei chimice; de asemenea, drept catalizator, pentru oxidări; în metalurgie, la fabricarea aliajelor. Aliajele mai importante pe bază de cupru sînt alamele şi bronzurile.

Alamele sînt aliaje ale cuprului cu zinc în diferite proporţii. Alama obişnuită conţine 60% Cu şi 40% Zn şi este galbenă. Alama cu 80% Cu este roşie şi se numeşte tombac. Alama albă conţine pînă la 80% zinc.

Bronzurile sînt aliajele cuprului cu staniu, uneori conţinînd şi alte metale (zinc, plumb). Bronzurile, avînd duritate, rezistenţă şi putîndu-se turna bine, sînt folosite pentru construcţia unor aparate şi utilaje.

Aliajele de cupru şi nichel sînt dure, inoxidabile şi au mare rezistenţă electrică. Astfel, nichelina (20% Ni şi restul Cu) şi constantanul (40% Ni şi restul Cu) sînt folosite ca rezistenţe electrice.

Metalul monel (un aliaj cu 29% Cu, 68% Ni şi restul Si, Mn şi Fe) este rezistent la presiuni mari şi faţă de coroziune şi e folosit pentru condensatori, pompe, turbine de abur etc.

Argentanul sau alpacaua (aliaj cu 62% Cu, 20% Ni şi 18% Zn) este foarte rezistent şi se foloseşte pentru piese necesare unor construcţii navale, aeronautice sau diferite obiecte casnice.

Aliajul Devarda (50% Cu, 45% Al şi 5% Zn) în apă degajă hidrogen şi se foloseşte ca reducător.

Combinaţiile cuprului

Cuprul formează două serii de compuşi: în care e monovalent Cu(I) şi în care e bivalent Cu(II). Combinaţiile Cu(I) sînt insolubile în apă, formează combinaţii complexe care sînt solubile şi tind să treacă în combinaţii ale Cu(II), care sînt mai stabile.

Combinaţiile cuprului monovalent

Oxidul de Cu(I) Cu_2O se găseşte în natură şi poate fi obţinut dintr-o sare de cupru (II) şi hidroxid alcalin în prezenţă de reducător (hidrazină, hidroxilamină, glucoză, soluţie Fehling).

Este cristalin, roşu, insolubil în apă, solubil în NH_3 şi în acizi halogenaţi concentraţi, cu formare de complecşi:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2\left[Cu(NH_3)_2\right]OH$$

$$Cu_2O + 4HCl = 2H\left[CuCl_2\right] + H_2O$$

Se întrebuinţează în industria sticlei şi a emailurilor, cărora le imprimă culoarea roşie, cum şi ca pigment pentru vopsele.

Halogenurile Cu(I). Se cunosc: clorura, bromura şi iodura; ele sînt aproape complet insolubile în apă, sînt albe, dar în prezenţa aerului capătă o coloraţie verzuie, în urma oxidării. Mai importantă este clorura.

Clorura cuprului (I), CuCl, se obţine prin reducerea clorurii de Cu(II) cu bioxid de sulf:

$$2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2CuCl + H_2SO_4 + 2HCl$$

Este pulbere albă, care în aer umed devine verzuie, în urma oxidării:

$$2CuCl + 1/2\ O_2 + H_2O = 2CuCl(OH)$$

Este puţin solubilă în apă, solubilă în HCl concentrat sau cloruri alcaline; de asemenea se dizolvă în NH_3, formînd clorura diamino cuproasă de culoare albastră:

$$CuCl + 2NH_3 = \left[Cu(NH_3)_2\right]Cl$$

cu proprietatea de a absorbi CO dintr-un amestec de gaze, pe care îl cedează la încălzire; de aceea este folosită la dozarea CO.

Sulfura de Cu (I) Cu_2S se găseşte în natură şi se poate obţine prin încălzirea sulfurii de cupru (II) cu hidrogen:

$$2CuS + H_2 = Cu_2S + H_2S$$

Cianura de Cu(I) CuCN se obţine prin tratarea CuCl cu KCN:

$$CuCl + KCN = CuCN + KCl$$

Este albă, insolubilă în apă, solubilă în KCN:

$$CuCN + 3KCN = K_3\left[Cu(CN)_4\right]$$

Se cunosc şi alţi complecşi ai cuprului cu liganzi ca: NH_3, piridină, chinoleina etc. Combinaţiile complexe sînt mai stabile.

Combinaţiile cuprului bivalent

Oxidul de Cu(II) CuO se obţine prin încălzirea pulberii de cupru în aer, calcinarea $Cu(NO_3)_2$ sau Cu CO_3:

$$2Cu + O_2 = 2\ CuO$$

$$Cu(NO_3)_2 = CuO + 2NO + 3/2\ O_2$$

Este negru, cedează oxigenul la 1 000°C, trecînd în Cu_2O, şi de aceea este folosit ca oxidant. Poate fi redus de hidrogen, cărbune sau CO, la cupru. Prin încălzire cu substanţe organice, le oxidează, transformînd carbonul în CO_2 şi hidrogenul în apă; de aceea se foloseşte pentru dozarea carbonului şi a hidrogenului.

Se întrebuinţează la fabricarea sticlei şi a emailurilor (imprimîndu-le culoare verzuie-albastră), ca oxidant şi catalizator.

Hidroxidul de Cu(II) Cu $(OH)_2$ se obţine prin tratarea soluţiilor sărurilor de Cu(II) cu hidroxizi alcalini:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Se prezintă sub formă de gel de culoare albastră, care la încălzire pierde apa şi trece ireversibil în CuO. Hidroxidul de Cu(II) se dizolvă în acizi, formînd săruri:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

Se dizolvă şi în hidroxizi alcalini, formînd complecşi de culoare albastră:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

De asemenea se dizolvă în NH_3, formînd o soluţie albastră de sare complexă (soluţia Schweitzer):

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](HO)_2$$

cu proprietatea de a dizolva celuloza.

Hidroxidul de Cu(II) se foloseşte ca mordant şi ca pigment albastru.

Sulfatul de cupru $CuSO_4$ se obţine prin dizolvarea deşeurilor de cupru cu H_2SO_4 la cald, în prezenţa unui curent de aer:

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

De asemenea, din minereuri sărace în cupru sau din cenuşă cupriferă.

Sulfatul de cupru cristalizează din soluţie apoasă, avînd culoare albastră, numită şi piatră vînătă, cu constituţia $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Prin încălzire pierde treptat apa, trecînd în trihidrat, monohidrat, şi peste 200°C devine anhidru, alb, care ulterior poate uşor adiţiona apa, colorîndu-se din nou în albastru. De aceea, $CuSO_4$ anhidru este folosit ca dezhidratant. Culoarea albastră se datoreşte ionului hidratat $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Cu amoniac în exces, $CuSO_4$ dă o coloraţie azurie, datorită formării complexului $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Prin evaporarea soluţiei se obţin cristale $CuSO_4 \cdot 4NH_3$.

Este folosit în băi galvanice şi la pile electrochimice; în industria chimică, la obţinerea unor săruri de cupru şi a

unor coloranţi organici; în viticultură, amestecat cu lapte de var (zeama bordeleză), la stropitul viţei; în agricultură, pentru stropitul cerealelor înainte de însămînţare, contra mălurii.

Clorura de Cu(II) $CuCl_2$ se obţine prin tratarea CuO sau $CuCO_3$ cu acid clorhidric. Este cristalină, de culoare albastră, foarte solubilă în apă. Cu amoniacul formează complexul $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.

Dacă soluţiei apoase de $CuCl_2$ i se adaugă o soluţie de clorură sau de HCl, culoarea i se schimbă din albastră în galbenă-verzuie. Schimbarea culorii se datoreşte faptului că $CuCl_2$ formează cu ionii Cl^- complecşi. Din asemenea soluţii s-au izolat derivaţii cristalini, numiţi clorocuprați:

$$CuCl_2 + Me^{I}Cl = Me^{I}[CuCl_3]$$
$$CuCl_2 + 2Me^{I}Cl = Me^{I}_2[CuCl_4]$$

Aceştia sînt galbeni-bruni în stare anhidră, iar în soluţii diluate sînt albaştri-verzui, datorită faptului că ionii de clor din anionul complex sînt înlocuiţi parţial sau total cu molecule de apă:

$$[CuCl_4]^{2-} \rightleftharpoons [CuCl_2(H_2O)_2] \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+}$$

galben verde albastru

Clorura de cupru se întrebuinţează la obţinerea unor coloranţi de anilină, catalizatori şi în pirotehnie pentru obţinerea coloraţiei verzi a flăcării; la prepararea oxiclorurii de cupru, folosită ca fungicid.

Acetatul de cupru $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ se obţine prin tratarea CuO cu acid acetic. Este pulbere cristalină, verde-albastră, care la 100°C, pierzînd apa, devine albă. Este insolubilă în apă. Se întrebuinţează ca pigment verde pentru vopselele în ulei, în ceramică pentru glazuri, la fabricarea cernelurilor, ca insecticid.

Aceto-arsenitul de cupru (verdele de Paris) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ este o pulbere amorfă verde. Este bun insecticid, folosit contra dăunătorilor pomilor fructiferi.

Malachitul (verde mineral) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ se găseşte în natură şi se obţine prin acţiunea Na_2CO_3 asupra soluţiilor sărurilor de Cu(II):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Este cristalin, verde, insolubil în apă. Se lustruieşte frumos şi se foloseşte la fabricarea unor obiecte de podoabă.

Azuritul (albastrul de munte) $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ se găseşte în natură sub formă de cristale albastre şi se foloseşte ca vopsea în pictură şi în pirotehnie pentru rachete albastre. Are dezavantajul că în aer umed se transformă cu timpul în malachit.

2. ARGINTUL

În stare nativă se găseşte în cantităţi mici. Cantităţi însemnate se află în galene argentifere $PbS \cdot Ag_2S$ cu 1% Ag, apoi în argentită Ag_2S, kerargirit AgCl; prousită $As_2S_3 \cdot 3Ag_2S$, pirargirit Ag_3SbS_3.

Preparare. Se extrage din minereuri, prin diferite procedee:

- **Procedeul cupelării** se bazează pe proprietatea Pb de a fi mai uşor oxidat decît Ag. Prin topirea galenei argentifere în curent de aer în vetre poroase (cupele), plumbul este trecut în oxid, care fiind uşor se ridică la suprafaţă, este îndepărtat mecanic şi astfel se separă de argint. Argintul brut astfel obţinut are 95% Ag:

$$PbS \cdot Ag_2S + 5/2\ O_2 = PbO + 2Ag + 2SO_2$$

- **Procedeul Pattinson** se aplică galenelor argentifere cu conţinut redus de argint şi se bazează pe proprietatea Pb de a cristaliza înaintea Ag, prin răcirea topiturii ce conţine cele două metale. Plumbul cristalizat, prin răcirea topiturii,

se ridică la suprafaţă şi se îndepărtează cu linguri speciale, pînă ce se ajunge la 304°C, cînd se solidifică eutecticul cu 2,5% Ag. Acesta se supune cupelării, cînd Pb trece în PbO şi rămîne Ag aproape pur.

- Procedeul Parkens (zincării) constă în adăugare de zinc în plumbul argentifer topit. Plumbul şi zincul sînt solubile unul în altul numai peste 935°C. La temperatură mai joasă, Zn se separă ca o spumă, înglobînd tot Ag sub forma de cristale mixte. Această spumă este amestecată şi cu plumb. Prin distilare, în retorte de argilă, se îndepărtează Zn şi rămîne Pb conţinînd 8-12% Ag. Acest Pb îmbogăţit în Ag se supune cupelării.

- Procedeul amalgamării. Minereurile argentifere se tratează cu amestec de $FeSO_4$ şi NaCl, cînd Ag trece în AgCl. Se adaugă apoi Hg, cînd se formează amalgam, din care prin încălzire distilă Hg, separîndu-se de argint.

- Procedeul cianurării este un procedeu hidrometalurgic şi constă în tratarea AgCl, sau Ag_2S, obţinute direct din minereul prăjit, cu soluţie de cianură alcalină, cînd Ag trece în complex solubil:

a) $AgCl + 2NaCN = Na\left[Ag(CN)_2\right] + NaCl$

b) $Ag_2S + 4NaCN \rightleftharpoons 2Na\left[Ag(CN)_2\right] + Na_2S$

In cazul reacţiei (b), pentru a nu fi reversibilă, ionii S^{2-} sînt trecuţi în ioni SCN^-, SO_4^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$, prin suflarea unui curent de aer.

Separarea Ag din complexul format se face prin tratare cu zinc, acesta trecînd în cianură complexă:

$$2Na\left[Ag(CN)_2\right] + Zn = 2Ag + Na_2\left[Zn(CN)_4\right]$$

Zincul în exces se îndepărtează cu acid sulfuric.

Purificarea argintului. Argintul obţinut prin diferitele procedee descrise se supune purificării. Aceasta se realizează prin afinare sau rafinare electrolitică.

- Afinarea constă în tratarea argintului cu H_2SO_4 concentrat la cald, cînd se formează Ag_2SO_4, solubil:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Aurul rămîne ca pulbere metalică, iar Cu trece în sulfat. Din soluţia de Ag_2SO_4 se scoate Ag, introducînd lame de Fe sau de Cu în soluţie.

- Rafinarea electrolitică se aplică atunci cînd Ag conţine puţin plumb şi cupru. Argintul brut formează anodul, electrolitul este HNO_3 diluat, iar drept catod se foloseşte o placă de argint pur. Argintul de la anod este transportat pe catod, cuprul şi plumbul trec în soluţie ca impurităţi, iar în jurul anodului se depune nămolul anodic, bogat în Au, care se prelucrează mai departe. Se obţine astfel Ag electrolitic de puritate 99,95%.

Proprietăţi fizice. Alb strălucitor (p.t. = 960,5°C; p.f. = 1 980°C). Maleabil şi ductil, putîndu-se obţine foiţe translucide verzi-albastre, de 0,002 mm grosime, şi fire subţiri, aşa-numitul fir de filigran, care la o lungime de 2 km abia cîntăreşte 1 g. Este cel mai bun conducător termic şi electric. Cu aurul formează cristale mixte; în stare topită este miscibil cu cuprul în orice proporţii, iar cu mercurul formează amalgam.

Proprietăţi chimice. Argintul nu se combină direct cu oxigenul. Topit, oclude oxigenul, pe care-l cedează brusc la răcire şi astfel produce ruptura suprafeţei metalului, aruncînd totodată stropi metalici. De aceea, argintul pur nu se poate turna în forme.

Cu ozonul reacţionează la slabă încălzire direct, formînd Ag_2O_2. Argintul este uşor atacat de sulf, H_2S sau sulfuri. Argintul ţinut în aer se înnegreşte cu timpul din cauza H_2S existent în atmosferă, datorită formării la suprafaţă a unui strat de Ag_2S:

$$2Ag + 1/2\ O_2 + H_2S = Ag_2S + H_2O$$

Se combină uşor cu halogenii, formînd halogenurile respective. Este atacat numai de acizi oxidanţi la cald:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Hidroxizii nu atacă argintul, în schimb soluţiile de cianuri în prezenţa aerului îl atacă, formînd cianuri complexe:

$$2Ag + 4NaCN + H_2O + 1/2\ O_2 = 2Na\left[Ag(CN)_2\right] + 2NaOH$$

Datorită poziţiei sale în seria tensiunilor, argintul poate fi redus din soluţiile sărurilor sale de metale mai active:

$$2AgNO_3 + Zn = 2Ag + Zn(NO_3)_2$$

Întrebuinţări. Argintul este folosit pentru obiecte uzuale, de podoabă şi pentru monede, dar totdeauna aliat cu cupru, care-l face mai dur, fără a-şi pierde culoarea; la fabricarea oglinzilor, în fotografie, la argintarea obiectelor metalice şi drept catalizator

Combinaţiile argintului

Argintul, în general, este monovalent în combinaţii şi foarte rar bivalent.

Oxidul de argint Ag_2O se obţine, sub formă de precipitat brun-negricios, prin tratarea soluţiei de sare solubilă de argint cu alcalii. Hidroxidul de argint format iniţial pierde spontan apa, transformîndu-se în oxid:

$$AgNO_3 + NaOH = AgOH + NaNO_3$$

$$2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

Între oxidul şi hidroxidul de argint se stabileşte echilibru, dovedit prin faptul că suspensia de oxid în apă are caracter bazic. Oxidul de argint se descompune la peste 160°C. Se reduce cu hidrogen la 100°C. Este oxidant puternic. Astfel oxidează H_2O_2 la temperatura obişnuită:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

Oxidul de argint este insolubil în apă, dar se dizolvă în NH_4OH:

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2\left[Ag(NH_3)_2\right]OH + 3H_2O$$

Halogenurile de argint. Se cunosc: AgF, AgCl, AgBr şi AgJ. Fluorura se obţine prin tratarea Ag_2O cu HF. Este albă, solubilă în apă. Celelalte se obţin sub formă de precipitate brînzoase, insolubile în apă, prin tratarea soluţiilor ce conţine ionul Ag^+ cu halogenurile respective; AgCl este albă, AgBr gălbuie, iar AgJ galbenă. Toate se descompun sub acţiunea luminii, cu separare de argint metalic. Bromura este mai sensibilă la lumină. Pe această reacţie fotochimică se bazează folosirea sa în fotografie.

Clorura de argint se dizolvă uşor în NH_4OH, cloruri concentrate, cianuri alcaline, tiosulfat, formînd complecşi:

$$AgCl + 2NH_4OH = \left[Ag(NH_3)_2\right]Cl + 2H_2O$$
$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = \left[Ag(S_2O_3)_2\right]Na_3 + NaCl$$

Azotatul de argint $AgNO_3$ se obţine, prin dizolvarea argintului în acid azotic, sub formă de cristale incolore, solubile în apă. Este redus din soluţie amoniacală de reductori organici, ca: glucoză, formaldehidă, pînă la metal (oglinda de argint):

$$2AgNO_3 + 6NH_4OH = 2\left[Ag(NH_3)_2\right]OH + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$$
$$2\left[Ag(NH_3)_2\right]OH + HCHO + 2H_2O = 2Ag + HCOONH_4 + 3NH_4OH$$

Datorită acestei proprietăţi se foloseşte la fabricarea oglinzilor. Se mai întrebuinţează la obţinerea sărurilor de argint, emulsiilor fotografice, cernelurilor pentru scris pe pînză, în galvanoplastie şi în medicină pentru proprietăţile lui cauterizante.

Cianura de argint AgCN se obţine prin tratarea unei sări de argint cu cianuri alcaline:

$$AgNO_3 + NaCN = AgCN + NaNO_3$$

Se prezintă sub formă de precipitat alb, insolubil în apă, sau acizi diluaţi, solubil în cianuri alcaline cu formare de complex:

$$AgCN + NaCN = Na\left[Ag(CN)_2\right]$$

3. AURUL

Se găseşte în natură aproape numai în stare nativă şi mai rar ca telurură sau seleniură de aur. Nativ se găseşte în nisipurile aluvionare, în particule foarte mărunte, sau în zăcăminte, în filoane (vine) sau bulgări (pepite). Aurul nativ nu este însă chimic pur, ci conţine Ag, Cu, Pt.

Preparare. Aurul se poate extrage prin diferite procedee:

- Procedeul hidraulic este vechi, puţin rentabil şi constă în spălarea cu un curent de apă a nisipurilor aurifere sau a rocilor pulverizate, în şteampuri sau concasoare. Aurul, având greutate specifică mare, cade la fundul jgheabului, iar impurităţile, sub formă de nămol, sînt antrenate de curentul de apă.

- Procedeul amalgamării. Se bazează pe proprietatea Au de a forma amalgam cu mercurul. Procedeul se aplică atunci cînd Au se găseşte sub formă de granule mari, fără prea multe impurităţi. În principiu, amalgamarea constă în trecerea rocii aurifere (cu un conţinut de 10-20 g aur/tonă), sfărîmată mărunt, peste plăci de Cu amalgamate, aşezate fie în jgheaburi, fie în colergang. Aurul, căzînd pe plăci, formează amalgam cu mercurul. Din timp în timp, amalgamul este ras de pe plăci, adunat şi încălzit în retorte sau cuptoare; mercurul distilă şi, după condensare, este reintrodus în proces. În retortă rămîne Au brut.

- Procedeul cianurării este cel mai economic; se aplică minereurilor care conţin aur fin dispersat şi se bazează pe proprietatea aurului de a se solubiliza în soluţii diluate de cianuri. Pentru aceasta, minereul fin măcinat se tratează cu soluţie 0,1-0,25% de cianură sub agitare şi suflare de aer:

Fasc. 22 cda 9918/1966

$$2Au + 4NaCN + H_2O + 1/2\ O_2 = 2Na\left[Au(CN)_2\right] + 2NaOH$$

Din soluţie de cianură, aurul este separat cu pulbere de zinc:

$$2Na\left[Au(CN)_2\right] + Zn = 2Au + Na_2\left[Zn(CN)_4\right]$$

Purificarea aurului, se face fie pe cale chimică, prin tratare cu H_2SO_4 concentrat sau HNO_3, pentru îndepărtarea argintului, sau prin topire oxidantă, pentru îndepărtarea cuprului, fie pe cale electrolitică, folosind drept catod o foaie de aur, iar ca anod aurul brut într-o baie de acid tetracloroauric. Aurul obţinut este de puritate 99,98%.

Proprietăţi fizice. Aurul este galben strălucitor, foarte stabil în aer, bun conducător de căldură şi electricitate, foarte maleabil şi ductil, obţinîndu-se foiţe transparente verzi-albăstrui, chiar de 0,00009 mm, iar sîrmă cu un diametru de 2 μ. Aurul are cea mai mare greutate specifică (19,3) şi se aliază cu multe metale. Formează cristale mixte cu: Cu, Ag, Pt, Pd. Cu mercurul formează amalgam.

Proprietăţi chimice. Aurul este puţin activ. Nu se oxidează în aer şi nu este atacat de acizi sau baze. Este atacat de halogeni, de aceea se dizolvă în apă regală, degajîndu-se clor în stare născîndă:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

În prezenţa aerului este atacat de cianuri alcaline, formînd cianuri complexe.

Aproape toate metalele şi reducătorii pot scoate uşor Au din sărurile sale.

Întrebuinţări. Aurul, pur fiind prea moale, nu are multe întrebuinţări ca atare. Este folosit pentru auriri galvanice şi ornamentaţii pentru vase de porţelan, aparatură de laborator. Sub formă de aliaje cu cupru şi argint, pentru bijuterii, monede, obiecte de artă, în dentistică. Conţinutul în aur se măsoară în carate. Aurul pur (100%) se socoteşte 24 carate.

Combinaţiile aurului

Aurul monovalent formează combinaţii puţin stabile, iar trivalent, mai stabile.

Combinaţiile aurului monovalent nu sînt stabile în soluţii apoase; în schimb, complecşii lor sînt stabili.

Clorura de Au(I) se obţine prin încălzirea $AuCl_3$ la 185°C în atmosferă de CO_2:

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

Este pulbere galbenă, insolubilă în apă, solubilă în cloruri alcaline cu formare de complecşi:

$$AuCl + KCl = K[AuCl_2]$$

La încălzire puternică se descompune în clor şi aur:

$$2AuCl = 2Au + Cl_2$$

Prin încălzire sub apă se formează $AuCl_3$ solubilă şi aur:

$$3AuCl = AuCl_3 + 2Au$$

Cianură de aur(I) se obţine prin tratarea unui cianoaurat alcalin cu acid clorhidric:

$$Me^I[Au(CN)_2] + HCl = AuCN + Me^ICl + HCN$$

Este insolubilă în apă şi acizi diluaţi, solubilă în cianuri alcaline, formînd cianoauraţi, folosiţi pentru aurirea galvanică:

$$AuCN + KCN = K[Au(CN)_2]$$

Combinaţiile aurului trivalent. Clorura de aur (III) se obţine în stare anhidră prin acţiunea clorului uscat asupra Au la 200°C. Prin încălzire se descompune cu formarea clorurii de aur(I).

Prin introducere de cristale de $AuCl_3$ în apă se formează o soluţie roşie-brună, în care Au se găseşte sub forma acidu-

lui oxotricloroauric $H_2[AuOCl_3]$. Dacă această soluţie se tratează cu HCl se formează acidul cloroauric (tetracloroauric):

$$H_2[AuOCl_3] + HCl + 3H_2O = H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$$

El se formează şi prin tratarea aurului cu apă regală. Acest acid cristalizează în ace lungi higroscopice, solubile în apă, alcool, eter. Este folosit pentru aurire pe cale galvanică, pentru pictură pe sticlă, porţelan şi băi de viraj în fotografie. De multe ori, în locul acidului se foloseşte sarea sa de sodiu.

Soluţia de clorură aurică tratată cu hidroxid alcalin precipită acidul auric:

$$H_2[AuOCl_3] + NaOH = H[AuO_2] + NaCl + 2HCl$$

de culoare galbenă-brună, cu caracter amfoter:

$$H[AuO_2] + 4HCl = H[AuCl_4] + 2H_2O$$
$$H[AuO_2] + NaOH = Na[AuO_2] + H_2O$$

Acidul auric încălzit progresiv şi încet pînă la 150°C se dezhidratează, formînd Au_2O_3, care peste 150°C cedează oxigenul, trecînd în aur.

Celelalte combinaţii ale aurului (III), ca: $Au_2(SO_4)_3$; $Au(NO_3)_3$; Au_2S_3, sînt instabile, descompunîndu-se uşor. Toţi compuşii Au se descompun uşor prin încălzire, punînd aur în libertate.

Capitolul 21

GRUPA A II-A PRINCIPALĂ

Din această grupă fac parte: Be, Mg, Ca, Sr, Ba şi Ra, numite alcalino-pămîntoase, din cauza analogiei lor, pe de o parte, cu oxizii alcalini, iar pe de altă parte, cu oxizii metalelor grupei a III-a principale, care înainte erau numite pămînturi.

Beriliul se aseamănă în comportări mai mult cu aluminiu, decît cu omologii săi din grupă, iar magneziul, cu zincul. Abia de la al treilea element începe să se manifeste caracterul grupei.

Tabela 23

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartizarea electronilor pe straturi							Valenţa
							K	L	M	N	O	P	Q	
4	Beriliu	Be	9,012	1,86	1285	2970	2	2						2
12	Magneziu	Mg	24,31	1,74	650	1100	2	8	2					2
20	Calciu	Ca	40,08	1,54	845	1439	2	8	8	2				2
38	Stronţiu	Sr	87,62	2,60	757	1366	2	8	18	8	2			2
56	Bariu	Ba	137,34	3,74	710	1696	2	8	18	18	8	2		2
88	Radiu	Ra	226,0	6	700	-	2	8	18	32	18	8	2	2

Aceste metale, exceptînd Be, au proprietăţi metalice pronunţate. În stare liberă sînt argintii, uşoare ($d < 5$), afară de radiu. Duritatea, punctele de topire şi fierbere sînt mai mari decît ale metalelor alcaline (tabela 23). Atomii elementelor acestei grupe au pe penultimul strat configuraţie de gaz rar (8 electroni, exceptînd beriliul, care are

doi), ceea ce explică faptul că aceste elemente au doar valenţa doi (electronii de valenţă de pe ultimul strat).

Din punctul de vedere al activităţii chimice, nu sînt decît cu puţin inferioare alcalinelor. Ca şi acestea, se oxidează destul de uşor la aer şi pot dislocui hidrogenul din apă la temperatura obişnuită. Beriliul şi magneziul reacţionează mai lent cu apa, deoarece hidroxizii formaţi, fiind puţin solubili în apă, acoperă suprafaţa metalului, împiedicînd continuarea reacţiei. Calciul, stronţiul şi bariul, sub formă de compuşi volatili, colorează flacăra caracteristic în roşu-cărămiziu, roşu carmin şi respectiv verde-deschis. Raza atomică creşte de la Be la Ba; de asemenea, reactivitatea şi caracterul bazic al hidroxizilor cresc cu numărul de ordine; în timp ce $Be(OH)_2$ e amfoter, $Ba(OH)_2$ este bază puternică.

Calciu, stronţiu şi bariu formează hidruri analoge cu ale metalelor alcaline.

Cu oxigenul formează oxizi, iar unele formează şi peroxizi (excepţie beriliu). Peroxizii sînt mai puţin stabili ca cei alcalini; stabilitatea lor creşte cu numărul atomic.

Metalele alcalino-pămîntoase au tendinţa de a se combina cu azotul, formînd azoturi chiar la temperatura obişnuită, tendinţă care creşte cu numărul de ordine al metalului.

Spre deosebire de metalele alcaline, formează multe săruri greu solubile, ca: fluoruri, carbonaţi, sulfaţi, fosfaţi, oxalaţi.

1. BERILIUL (glucinium)

Se găseşte în scoarţa pămîntului mai rar ca silicat de beriliu şi aluminiu $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, numit beril, cu putere mare de refracţie a luminii (folosit ca piatră preţioasă). Alte minerale sînt: fenacitul $2BeO \cdot SiO_2$; gadolinitul $2BeO \cdot SiO_2 \cdot FeO \cdot V_2O_3$; chrysoberilul $BeO \cdot Al_2O_3$. Varietăţi colorate de beriliu sînt folosite de asemenea ca pietre preţioase, astfel: smaragdul (verde) şi acvamarinul (albastru-deschis).

Beriliul se obţine prin electroliza amestecului topit de $Na\left[BeF_3\right]$ şi $Ba\left[(BeF_3)_2\right]$.

Proprietăţi. Este alb argintiu, la aer se acoperă cu un strat cenuşiu de oxid; cristalizează în sistem hexagonal. Este uşor, foarte dur, dar fiind casant se sfărîmă prin lovire. Cu oxigenul se combină mai energic la cald. În contact cu apa şi HNO_3 concentrat rece se acoperă cu un strat subţire protector de oxid. Este atacat de toţi acizii tari diluaţi; se dizolvă de asemenea în soluţii fierbinţi de hidroxizi alcalini, formînd berilaţi:

$$Be + 2NaOH = Na_2\left[BeO_2\right] + H_2$$

Întrebuinţări. Beriliul se foloseşte pentru construcţia aparatelor de raze X (le absoarbe foarte puţin în comparaţie cu aluminiul). Importantă este elasticitatea pe care o conferă beriliul aliajelor sale. Aliajele cu aluminiu şi magneziu sînt de 3 ori mai uşoare decît duraluminiul, cu rezistenţă mare la rupere şi duritate mare, de aceea sînt folosite în construcţia avioanelor. Aliat cu cuprul, formează bronzul de beriliu, inoxidabil şi cu duritatea, elasticitatea şi rezistenţa oţelurilor speciale, de aceea este folosit la confecţionarea arcurilor de calitate. Aliajul Cu-Be-Ni nu produce scîntei prin loviri puternice, de aceea se foloseşte pentru confecţionarea de unelte, cu care se lucrează în atmosferă încărcată cu gaze sau vapori inflamabili.

Combinaţiile beriliului. Mai importante sînt: oxidul de beriliu BeO, care se obţine prin calcinarea hidroxidului, carbonatului sau sulfatului de beriliu. Este alb, foarte greu fuzibil, greu solubil în apă. Încălzit cu cărbune în cuptor, formează carbură (BeC_2).

Hidroxidul de beriliu $Be(OH)_2$ se obţine prin tratarea unei sări de beriliu cu hidroxid alcalin:

$$Be(NO_3)_2 + 2NaOH = Be(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Este precipitat alb gelatinos, cu caracter amfoter:

$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$$

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4] \text{ (hidroxoberilat)}$$

Halogenurile de beriliu se obţin prin acţiunea halogenilor asupra beriliului. Ele hidrolizează cu apa. Fluorura de beriliu BeF_2 formează complecşi de forma: $Me^I[BeF_3]$ şi $Me^{II}[BeF_4]$. Sărurile de beriliu se folosesc drept catalizatori.

2. MAGNEZIUL

Se găseşte în natură numai sub formă de compuşi, ca: silicaţi, cloruri, carbonaţi şi sulfaţi. Dintre carbonaţi fac parte: dolomita $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ şi magnezitul $MgCO_3$, iar dintre silicaţi: olivina, serpentina, spuma de mare. În depozite saline se găseşte ca săruri duble: carnalita $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; cainita $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$; schönita $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. În izvoare minerale, ca $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, iar în apa de mare, ca sulfat, clorură şi bromură de magneziu. Magneziul este un component al clorofilei.

Preparare. Procedeele de obţinere a Mg se împart în:

- Procedee chimice, care constau în reducerea MgO cu vapori de potasiu, sau a $MgCl_2$ topite, cu sodiu sau potasiu.

- Procedee electrochimice, în care se electrolizează o topitură de carnalită pură şi anhidră, fie amestecul topit de fluorură de magneziu şi fluorură alcalină sau topitură de clorură de magneziu. La catod (confecţionat din fier) se separă magneziu, care, fiind uşor, se ridică la suprafaţa topiturii, de unde este scos cu linguri speciale. La anod (din grafit), se degajă clorul.

- Procedee carbo-termice şi metalo-termice. Procedeul carbotermic se bazează pe reducerea MgO obţinut din magnezit sau dolomit cu cocs în cuptor electric, la 2 000°C:

$$MgCO_3 \xrightarrow{450^oC} MgO + CO_2$$

$$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow{750^oC} MgO + CaCO_3 + CO_2$$

$$MgO + C \xrightarrow{2000^oC} Mg + CO$$

În procedeul metalotermic reducerea se face cu: siliciu, aluminiu sau silico-aluminiu, în cuptor electric (1300°C) şi sub vid înaintat:

$$2CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow[-4CO_2]{} 2MgO + 2CaO + Si = 2Mg + Ca_2SiO_4$$

Metalul vaporizat la 1 100°C este condensat în atmosferă de hidrogen şi apoi purificat prin distilare.

Proprietăţi. Alb argintiu, strălucitor. În aer pierde luciul, devenind cenuşiu. Este cel mai uşor dintre metalele uzuale (p.t. = 650°C şi p.f. = 1 100°C). Duritate mijlocie, maleabil şi ductil. Cu unele metale formează aliaje.

Magneziu este stabil în aer uscat; în aer umed se acoperă cu strat de oxid, care-l apără de a fi oxidat mai departe. Aprins în aer, arde cu flacără luminoasă, deoarece oxidul format devine incandescent, din cauza căldurii mari de reacţie. Lumina magneziului care arde conţine raze ultraviolete.

În clorul umed se aprinde cu flacără luminoasă, formînd $MgCl_2$; cu sulful, siliciul, azotul, se combină la temperatură ridicată. Cu carbonul se combină indirect. Magneziul are acţiune reducătoare asupra substanţelor ce conţin oxigen. Astfel, reduce CO_2 şi vaporii de apă, punînd carbon, respectiv hidrogen, în libertate:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

Deşi este aşezat cu mult înaintea hidrogenului, totuşi descompune încet apa, din cauza $Mg(OH)_2$ puţin solubil, care se formează la suprafaţa metalului. Magneziul se dizolvă în acizi cu degajare de hidrogen. Nu este atacat de alcalii.

Întrebuinţări. Datorită luminii puternice pe care o dă în timpul arderii, magneziul este folosit în fotografierile de noapte şi în pirotehnie. Bazat pe proprietatea lui reducătoare se foloseşte la obţinerea B, Si, C din oxizii lor. În metalurgie, reduce oxizii şi sulfurile, formînd combinaţii insolubile în topitură; pentru fabricarea aliajelor uşoare necesare în aeronautică. Important este aliajul electron(90% Mg, restul Al, Zn, Mn), cu duritate şi rezistenţă mare, greutate specifică mică, folosit în construcţia de avioane şi automobile. Un aliaj rezistent la coroziune conţine 98% Mg şi 2% Mn.

Combinaţiile magneziului

Oxidul de magneziu (periclas) MgO se găseşte rar în natură. Se obţine prin calcinarea hidroxidului sau a magneziului la 650°C. Astfel obţinut, este pulbere albă, uşoară, afînată (numită magnezia usta), folosită în medicină. Prin calcinarea magnezitei la 1 500°C se obţine un oxid compact, care se topeşte la peste 2 600°C, folosit la fabricarea cărămizilor refractare (cărămizi de magnezită), întrebuinţate pentru căptuşirea cuptoarelor Martin. Mai este folosit ca adaos al glazurilor pentru sticlă şi ceramică sau ca suport pentru cataliza-tori. Prin presare în forme şi calcinare se pot confecţiona ustensile de laborator, ca: baghete, spatule, creuzete.

Dacă se amestecă 2 părţi MgO cu 1 parte $MgCl_2$ (soluţie 30%) se formează o pastă care se întăreşte după cîteva ore, formîndu-se sarea bazică (Cl-Mg-O-Mg-O-Mg-OH), o masă albă lucioasă, numită ciment magnezian (Sorel). Dacă înainte în întărire se adaugă rumeguş de lemn sau olută şi diferiţi pigmenţi şi apoi se presează, se obţin plăci elastice, numite xilolit, folosite pentru duşumele şi mese de laborator.

Clorura de magneziu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ se găseşte în depozitele saline, ca atare (bişofita), sub formă de cernalită, precum şi în apa mărilor. Se obţine ca produs secundar din leşiile-mamă rămase de la prepararea KCl, prin evaporarea acestora. Clorura de magneziu se foloseşte în industria textilă, la fabri-

carea hîrtiei pergament, ca ignifug pentru lemn, la fabricarea cimentului magnezian din care se obţin pietre pentru litografie, imitaţii de mozaic etc.

Carbonatul de magneziu $MgCO_3$ se găseşte în natură ca magnezit şi dolomit. Se poate obţine prin tratarea soluţiei apoase de sare de magneziu cu carbonat alcalin, în prezenţă de CO_2 în exces; contrar se formează carbonaţi bazici. Este pulbere albă, uşoară, greu solubilă în apă rece. Încălzit la 450°C se descompune în MgO şi CO_2. Se foloseşte la prepararea magneziului, a sărurilor de magneziu, a feromagneziului, la fabricarea cărămizilor refractare, la confecţionarea conurilor Seger (indicatori de temperaturi înalte).

Sulfatul de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se găseşte în natură în depozitele saline, în apa mărilor, în unele ape minerale. Se obţine prin tratarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de magneziu cu H_2SO_4. Din soluţie apoasă cristalizează totdeauna cu 7 molecule de apă, în cristale incolore, de forma $[Mg(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, foarte solubile în apă şi cu un gust amar (sare amară).

Se întrebuinţează în medicină ca purgativ, în industria textilă ca mordant, în tăbăcărie, ca material de umplutură la fabricarea hîrtiei, în industria ceramică, iar sulfatul dublu de potasiu şi magneziu ca îngrăşământ.

3. CALCIUL

Este foarte răspîndit în natură, fiind componentul principal al silicaţilor. Prin dezagregare, aceştia au trecut în săruri solubile de calciu, care au fost luate de ape şi sub influenţa CO_2 s-au transformat în carbonat, formînd roci sedimentare (cretă, piatră de var şi carbonat de calciu cristalizat). Totodată s-au format depozite greu solubile de gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ şi anhidrit $CaSO_4$.

Preparare. Calciul se obţine prin electroliza amestecului topit de $CaCl_2$ şi CaF_2 sau KCl (fondant). Calciul foarte pur se obţine prin încălzirea $CaCl_2$ cu aluminiu, cînd se formează

$AlCl_3$, care se volatilizează, iar calciul se supune unei distilări sub vid înaintat.

Proprietăţi. Alb strălucitor, la aer pierde luciul, de aceea se păstrează sub petrol. La temperatura obişnuită este atacat încet de oxigen şi halogeni, iar la cald mai repede. Arde cu flacără cărămizie, trecînd în oxid. La 450°C se combină energic cu azotul, formînd azoturã:

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

Se combină la cald cu sulful şi hidrogenul, formînd sulfurã, respectiv hidrurã de calciu. Reacţionează cu apa caldă cu degajare de hidrogen;

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

De asemenea, cu acizii diluaţi reacţionează energic.

Întrebuinţări. Se foloseşte pentru obţinerea aliajelor cu plumb pentru lagăre; la îndepărtarea oxigenului din aer, pentru obţinerea gazelor rare; ca dezoxidant pentru topiturile de nichel şi cupru.

Combinaţiile calciului

Oxidul de calciu CaO se obţine prin arderea pietre de var la 800-1 000°C, în cuptoare verticale:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Cuptoarele de construcţie veche sînt făcute din cărămidă obişnuite în formă ovală, fabricaţia nu este continuă şi arderea se face cu lemne. La cuptoarele moderne (fig.44), piatra de var se introduce pe la partea superioară, în timp ce pe la partea de jos se scoate varul pe măsura arderii. Cuptorul încălzit cu păcură sau CH_4 funcţionează continuu şi este economic. Pe lîngă CaO se obţine CO_2, care este captat şi folosit în diferite procese chimice.

Oxidul de calciu este alb, amorf şi poros, rezistent la temperaturi ridicate. Reacţionează cu apa, degajînd cantitate mare de căldură (stingerea varului):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Încălzit cu cărbune la temperatura de 2 000°C, formează carbură:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Încălzit cu flacără oxihidrică iradiază lumină foarte strălucitoare, numită lumina Drummond, folosită în telegrafia optică şi cinematografie.

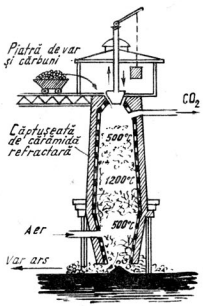


Fig.44

Întrebuinţări. Pe lîngă prepararea varului stins şi a tencuielilor se foloseşte pentru căptuşitul cuptoarelor, avînd p.t. = 2 376°C; ca fondant bazic la minereuri, în vederea extragerii metalelor; pentru uscarea gazelor (fiind avid de apă), la purificarea gazului de iluminat, deoarece absoarbe CO_2 şi alte impurităţi din gaz.

Hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$ se obţine pe cale umedă sau uscată, prin stingerea varului; stins pe cale uscată se prezintă ca pulbere amorfă, albă, greu solubilă, iar pe cale umedă, ca o pastă. Soluţia apoasă clară de $Ca(OH)_2$ se numeşte apă de var, are reacţie puternică bazică, absoarbe uşor CO_2, formînd $CaCO_3$. Suspensia de $Ca(OH)_2$ în apa de var se numeşte lapte de var, din cauza aspectului său lăptos. Laptele de var se foloseşte pentru văruit, pentru păstrarea ouălor. Hidroxidul de calciu este folosit la caustificarea sodei, la depilarea pieilor, la extragerea NH_3 din ape amoniacale; la neutralizări, în industria zahărului, la obţinerea clorurii de var.

Varul stins amestecat cu nisip formează mortarul sau tencuiala. „Priza mortarului" se face prin pierderea excesului de apă şi fixarea CO_2 din aer:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Fluorura de calciu CaF_2 se găseşte în natură şi se prepară prin acţiunea HF diluat asupra $CaCO_3$. Este greu solubilă în apă. Cu HF formează o sare acidă $CaF_2 \cdot 2HF \cdot 6H_2O$, care este uşor solubilă. Se întrebuinţează la gravarea sticlei, ca opacizant în industria glazurilor ceramice şi ca antiseptic. Fiind foarte rezistentă faţă de reducători, mai ales faţă de metale, este folosită la confecţionarea creuzetelor şi formelor necesare fabricării uraniului.

Clorura de calciu $CaCl_2$ se obţine ca produs secundar la fabricarea sodei după procedeul amoniacal sau prin acţiunea HCl asupra $CaCO_3$. În stare anhidră este o masă albă, foarte higroscopică. Se dizolvă în apă, cu puternică degajare de căldură, datorită formării mai multor hidraţi, dintre care cel mai stabil este hexahidratul ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$). Acesta prin dizolvare în apă produce scădere mare de temperatură, fiind folosit la amestecuri răcitoare (în amestec cu zăpadă, în raport de 1,44 : 1 se ajunge la $-54,9^{\circ}C$). Adăugînd soluţiei de o anumită concentraţie în $CaCl_2$ betonul, acesta poate face priză şi la temperaturi scăzute. Ca ignifug pentru impregnarea lemnului şi în industria textilă pentru apret (în amestec cu amidon). Sub formă de pulbere se împrăştie pe drumurile cu mult praf, pentru a menţine umiditatea. Fiind foarte higroscopică se foloseşte la uscarea gazelor şi ca dezhidratant al lichidelor.

Carbonatul de calciu $CaCO_3$ este compusul cel mai răspîndit în natură, atît cristalizat (calcitul, marmura şi aragonitul), cît şi sub formă amorfă (piatra de var, creta etc.). În Islanda există un carbonat de calciu pur, sub formă de cristale mari, incolore şi transparente, care prezintă fenomenul de dublă refracţie (spat de Islanda). Din acest carbonat se fac prisme (nicoli) pentru aparate optice necesare producerii luminii polarizate.

Proprietăţi. Este de culoare albă, foarte greu solubil în apă (100 g apă dizolvă la $20^{\circ}C$, 1,3 mg $CaCO_3$); însă apa ce conţine CO_2 îl dizolvă trecîndu-l în bicarbonat:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(CO_3H)_2$$

La evaporarea sau fierberea soluţiei ce conţine bicarbonat, reacţia are loc de la dreapta spre stînga, cu depunere de $CaCO_3$. Această reacţie reversibilă joacă rol important în natură, determinînd formarea stalactitelor şi stalagmitelor în peşterile din munţii calcaroşi, precum şi formarea pietrei în cazanele de aburi.

Sulfatul de calciu $CaSO_4$ se găseşte în natură sub formă de gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sau anhidrit $CaSO_4$.

Gipsul are duritate mică şi este destul de greu solubil în apă. Încălzit între 125 şi 180°C, trece în hemihidrat $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, numit ipsos. Pulberea de ipsos amestecată cu apă se întăreşte după scurtă vreme, producîndu-se o uşoară mărire de volum. Se foloseşte la facerea mortarului de gips în construcţii, a tiparelor în industria ceramică, în sculptură şi în chirurgia osoasă.

Gipsul încălzit între 180 şi 240°C elimină complet apa, formînd gipsul de stuc. Acesta, muiat în apă, în care s-a dizolvat şi puţin clei, se întăreşte într-o masă dură compactă, ce se poate lustrui. Dacă i se adaugă oxizi metalici, se poate colora diferit, imitînd marmura, şi este folosit în construcţii.

Dacă gipsul se încălzeşte între 240 şi 420°C, pierde apa şi proprietatea de a face priză cu apa; rezultă aşa-zisul gips mort. Peste 1 000°C, gipsul se descompune:

$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Amestecat cu argilă şi cărbune şi încălzit la 1 000°C se degajă SO_2, folosit la fabricarea H_2SO_4, şi rămîne un clincher din care se obţine ciment.

Azotatul de calciu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ se prepară prin tratarea carbonatului, oxidului sau hidroxidului de calciu cu HNO_3; industrial se obţine trecînd amestecul de oxid de azot şi aer prin suspensie de carbonat de calciu:

$$CaCO_3 + NO + NO_2 + O_2 = Ca(NO_3)_2 + CO_2$$

Se întrebuinţează ca îngrăşămînt.

Carbura de calciu CaC_2 (carbid) se prepară prin calcinare în cuptor electric a amestecului de CaO şi cocs:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

În stare pură, este cristalină, dură, cenuşie. Cu apa formează acetilenă. Se întrebuinţează la prepararea cianamidei şi a acetilenei.

4. STRONŢIUL

Este mai puţin răspîndit în natură, însoţeşte adesea calciul în carbonaţi. Mineralele mai importante de stronţiu sînt: celestina $SrSO_4$ şi stronţianita $SrCO_3$. Stronţiul se obţine prin electroliza topiturii de $SrCl_2$ şi KCl.

Este alb-argintiu, mai electropozitiv decît calciul. Aprins în aer arde cu flacără roşie. În contact cu apa degajă hidrogen.

Compuşii stronţiului se aseamănă în proprietăţi cu aceia ai calciului şi se prepară la fel.

Oxidul de stronţiu se obţine prin descompunerea termică a $SrCO_3$ sau $Sr(NO_3)_2$ sau prin deshidratarea $Sr(OH)_2$. Se dizolvă uşor în apă, formînd $Sr(OH)_2$, cu dezvoltare de căldură.

Sărurile de stronţiu sînt asemănătoare acelora de calciu. Dintre ele se foloseşte azotatul pentru artificii, focuri bengale şi rachete, pe care le colorează în roşu-carmin. În mică măsură se foloseşte $Sr(OH)_2$ în industria zahărului pentru extragerea urmelor de zahăr din soluţii care nu mai separă zahăr prin cristalizare.

5. BARIUL

Este răspîndit în natură ca barită $BaSO_4$ şi witerită $BaCO_3$. Se obţine prin reducerea BaO cu aluminiu sau siliciu în vid la 1 200°C:

$$3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3$$

$$3BaO + Si = 2Ba + BaSiO_3$$

Proprietăţi. Este alb, moale ca Pb şi foarte activ. Se oxidează repede la aer şi reacţionează uşor cu apa, degajînd hidrogen. Se combină cu multe elemente şi se foloseşte la aliajele de plumb pentru lagăre.

Combinaţiile bariului

Oxidul de bariu BaO se obţine prin calcinarea carbonatului sau a azotatului de bariu:

$$Ba(NO_3)_2 \rightleftharpoons BaO + 2NO + 3/2\ O_2$$

Este pulbere albă, se combină cu apa, formînd $Ba(OH)_2$. Încălzit în aer trece în peroxid. Oxidul de bariu este folosit ca deshidratat pentru gaze, apoi în ceramică şi la rafinara zahărului.

Peroxidul de bariu BaO_2 se obţine trecînd un curent de aer uscat şi fără CO_2 peste BaO încălzit la 500°C:

$$BaO + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons BaO_2$$

Este o pulbere albă, insolubilă în apă şi alcool. Încălzit la 800°C se descompune, cedînd oxigen. Se foloseşte la prepararea H_2O_2, la înălbirea textilelor, paielor, uleiurilor, grăsimilor, ca decolorant în industria sticlăriei şi ca dezinfectant. Amestecat cu pulbere de magneziu este folosit ca amorsă pentru aprinderea termitului în aluminotermie.

Hidroxidul de bariu $Ba(OH)_2$ se obţine prin dizolvarea BaO în apă, dar frecvent prin hidroliza BaS cu apă fierbinte:

$$BaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + H_2S$$

Este pulbere albă, solubilă în apă; solubilitatea creşte cu temperatura. Soluţia are reacţie puternic bazică. Se foloseşte în laborator ca soluţie saturată, numită apă de barită,

reactiv pentru CO_2 cu care formează un precipitat alb de $BaCO_3$:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Aproape toate sărurile de bariu se prepară din sulfură de bariu.

Clorura de bariu $BaCl_2$ se obţine prin acţiunea HCl asupra $BaCO_3$ sau BaS:

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$$

Este albă, uşor solubilă în apă, din care cristalizează ca dihidrat $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Este foarte otrăvitoare (0,1 g la 1 kg corp omenesc este mortală). Se foloseşte la prepararea $BaSO_4$, ca otravă pentru şobolani.

Sulfatul de bariu $BaSO_4$ se găseşte ca atare în natură şi poate rezulta ca produs secundar la obţinerea H_2O_2 din BaO_2. Pur se obţine din $BaCl_2$ cu H_2SO_4.

Este cristalin, alb, practic insolubil în apă. Se foloseşte ca pigment alb, datorită stabilităţii lui faţă de aer şi căldură; ca material de umplutură pentru cauciuc şi linoleum; la fabricarea hîrtiei fotografice. Fiind opac pentru razele X este folosit pentru examenele röentghenografice ale tubului digestiv. Avînd greutatea specifică mare, $BaSO_4$ se mai foloseşte la îngreunarea noroaielor de foraj.

Sulfura de bariu BaS se obţine prin reducerea sulfatului cu cărbune:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

Se foloseşte la obţinerea celorlalţi compuşi ai bariului, dar mai ales la obţinerea litoponului (amestec de ZnS şi $BaSO_4$) (pigment alb), prin tratare cu $ZnSO_4$ în cantităţi echimoleculare.

Azotatul de bariu $Ba(NO_3)_2$ se obţine prin acţiunea HNO_3 asupra BaS sau $BaCO_3$.

Este cristalin, incolor, puţin solubil în apă şi folosit la obţinerea rachetelor şi artificiilor, pe care le colorează în verde.

6. RADIUL

Este cel mai rar element şi se găseşte în natură, însoţind mineralul de uraniu, pehblenda, şi anume 0,14 g Ra la tona de mineral. Extragerea lui este foarte anevoioasă; necesită multe operaţii pînă se ajunge la $RaCl_2$, care apoi se supune electrolizei.

Radiul are aspectul şi proprietăţile metalelor alcalino - pămîntoase. Este alb strălucitor, se înnegreşte în contact cu aerul (se formează azotură), descompune apa la rece. Sărurile lui volatile colorează flacăra în carmin. Combinaţiile sînt luminescente, emiţînd lumină albastră; aceasta este datorită produselor sale de dezintegrare, în primul rînd a heliului. Ca efecte chimice ale radioactivităţii sale sînt: transformarea apei în H_2O_2, a oxigenului în ozon, a fosforului alb în fosfor roşu, înnegrirea hîrtiei fotografice etc. Este folosit ca sursă pentru radiaţii α şi γ, în medicină şi la prepararea unor radioelemente.

Capitolul 22

GRUPA A II-a SECUNDARĂ

Cuprinde elementele Zn, Cd şi Hg. Atomii lor au 2 electroni în ultimul strat pe care-i pot ceda, formînd ioni electropozitivi bivalenţi, ca şi elementele din grupa principală. Spre deosebire de acestea însă, penultimul strat nu are configuraţie de gaz rar, ci conţine 18 electroni. Această structură este mult mai stabilă decît structura elementelor din grupa I secundară. Deşi nu au capacitatea de a adiţiona electroni, proprietăţile lor metalice sînt mai puţin pronunţate decît la alcalino-pămîntoase.

Elementele acestei grupe, similar celor din grupa principală, au punctele de topire şi fierbere joase, scăzînd de la zinc spre mercur (tabela 24). Sînt destul de volatile, grele,

Tabela 24

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartiţia electronilor K	L	M	N	O	P	Valenţa
30	Zinc	Zn	65,37	7,13	419,4	906	2	8	18	2			2
48	Cadmiu	Cd	112,4	8,64	320,9	767	2	8	18	18	2		2
80	Mercur	Hg	200,6	13,54	-38,84	356,95	2	8	18	32	18	2	1;2

asemănîndu-se cu metalele grupei I secundare. Asemănarea între cele două subgrupe din grupa a II-a este mai accentuată decît la subgrupele din grupa I. Astfel, sulfaţii de Zn sau Cd sînt izomorfi cu $MgSO_4$. De asemenea, Zn şi Cd au aceeaşi reţea cristalină cu Be şi Mg.

Caracterul electrochimic variază invers ca la metalele din grupa principală, scăzînd de la Zn la Hg. În seria tensiunilor,

Zn şi Cd sînt în stînga hidrogenului, pe cînd Hg în dreapta. Sînt mai puţin active, se oxidează mai greu şi nu reacţionează cu apa la temperatura obişnuită. Oxizii sînt coloraţi: ZnO la cald este galben, CdO este brun, iar HgO este roşu. Hidroxizii lor sînt greu solubili în apă şi sînt baze mai slabe decît cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, iar $Zn(OH)_2$ este amfoter. Sulfurile lor sînt insolubile în apă, ca şi cele din grupa I secundară, deosebindu-se de cele din grupa a II-a principală, care sînt solubile. Metalele din grupa a II-a secundară formează hidruri instabile, de asemenea complecşi şi aliaje.

1. ZINCUL

Se găseşte numai sub formă de minereuri, ca: blendă ZnS, smithsonit $ZnCO_3$ şi calamina $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$.

Preparare. Minereurile de zinc sînt supuse în prealabil unei concentrări şi din aceste concentrate se extrage Zn, prin metoda piro-sau hidrometalurgică. În metoda pirometalurgică, concentratele sulfuroase sînt supuse prăjiri, în pat fluidizat. Oxidul obţinut se amestecă cu cărbune şi se încălzeşte în retorte de argilă între 1 100 şi 1 300°C. Temperatura de reacţie fiind superioară punctului de fierbere al Zn, acesta distilă din amestec, iar vaporii sînt condensaţi în condensatoare, ca Zn lichid.

Zincul brut rezultat în condensatoare este impurificat cu plumb şi chiar cu fier. El se rafinează prin redistilare, obţinîndu-se zinc 99,95%.

În metoda hidrometalurgică, concentratul după prăjire se tratează cu H_2SO_4 diluat, obţinîndu-se sulfat de zinc. În soluţia obţinută se adaugă praf de zinc, purificînd-o astfel de metalele care se găsesc în dreapta zincului în seria tensiunilor (Pb, Cd, Ni, Co etc.), şi apoi se supune electrolizei. Se obţine astfel Zn de 99,5% cu randament mai ridicat faţă de metoda termică, permiţînd totodată valorificarea metalelor însoţitoare Au, Ag, Ge.

Proprietăţi fizice. Alb albăstrui, cristalizat, fărîmicios, la temperatura obişnuită, dar încălzit la 100-150°C devine maleabil şi ductil. Peste 200°C este casant, încît poate fi transformat în pulbere.

Proprietăţi chimice. În aer umed se acoperă cu strat subţire de carbonat bazic $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, care îl protejează împotriva oxidării ulterioare. Încălzit în aer la 900-1 000°C se aprinde şi arde cu flacără strălucitoare, formînd ZnO. La 500°C arde cu flacără verde-albastră, strălucitoare, ceea ce face să fie folosit şi în pirotehnie. Cu halogenii se combină încet şi numai la umiditate. În stare de pulbere şi la cald reacţionează cu S, formînd ZnS. Este atacat de asemenea la temperatura obişnuită de H_2S, iar sulfura formată la suprafaţa metalului îl protejează de un atac ulterior. Nu este atacat de azot. La temperatura obişnuită nu descompune apa, deoarece se acoperă cu un strat protector de $Zn(OH)_2$. La temperatura de peste 100°C descompune apa:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

Zincul reacţionează cu HCl şi H_2SO_4 diluat, cu degajare de hidrogen:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Cu acid sulfuric concentrat dezvoltă SO_2, iar cu HNO_3 concentrat, NO.

Hidroxizii alcalini atacă zincul la cald, formînd zincaţi şi hidrogen:

$$Zn + NaOH + 2H_2O = Na[Zn(OH)_3] + H_2$$
$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Pe această proprietate se bazează folosirea zincului ca reducător.

Întrebuinţări. Zincul se întrebuinţează la acoperirea tablei, sîrmei şi ţevilor de fier ca strat protector, la confecţionarea de vase uzuale. Vasele nu pot fi folosite la prepararea alimentelor, deoarece ele sînt atacate de acizii pro-

veniţi din descompunerea grăsimilor, de oţet, de sare, formînd compuşi otrăvitori; în metalurgie, pentru obţinerea aliajelor, apoi sub formă de pulbere, la extragerea Au şi Ag; în industria chimică, ca reducător; în electrotehnică, drept catod; la diferite aliaje.

Combinaţiile zincului

Oxidul de zinc ZnO se găseşte în natură ca zincit. Industrial se obţine, prin arderea zincului, sub forma unei pulberi, care la cald este galbenă, iar prin răcire devine albă. Este insolubil în apă, uşor solubil în acizi şi alcalii.

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$
$$2ZnO + 2NaOH + 2H_2O = 2Na\left[Zn(OH)_3\right]$$

Cu oxidul de cobalt formează un produs verde, format din cristale mixte ale celor 2 oxizi (proprietate folosită pentru recunoaşterea zincului). Oxidul de zinc, avînd putere de acoperire la vopsit şi întrucît nu-şi schimbă culoarea în prezenţa H_2S, este pigmentul cel mai folosit în vopselele cu ulei sub denumirea de alb de zinc. Se mai întrebuinţează în ceramică şi sticlărie la glazuri, ca umplutură şi colorant pentru cauciuc, în cosmetică, în mase adezive pentru chituri.

Hidroxidul de zinc $Zn(OH)_2$ se obţine prin tratarea unei sări de zinc cu hidroxid alcalin:

$$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaCl$$

Este precipitat alb cu caracter amfoter:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + NaOH = Na\left[Zn(OH)_3\right]$$

Hidroxidul de zinc este solubil în NH_4OH:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_4OH = \left[Zn(NH_3)_4\right](HO)_2 + 4H_2O$$

Halogenurile de zinc (ZnF_2, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2) se prepară tratînd Zn, ZnO sau $ZnCO_3$ cu acid halogenat. Cea mai importantă este $ZnCl_2$. Prin evaporarea soluţiei de $ZnCl_2$ cristalizează sarea hidratată $ZnCl_2 \cdot H_2O$, care prin încălzire pierde apa, devenind anhidră. Este delicvescentă şi foarte solubilă, soluţia avînd reacţie acidă din cauza hidrolizei. Datorită proprietăţii sale antiseptice, se foloseşte la impregnarea traverselor de cale ferată, spre a le feri de putrezire; ca mordant, în vopsitorie, la obţinerea cimentului magnezian; în stomatologie.

Sulfatul de zinc $ZnSO_4$ se prepară prin tratarea deşeurilor de zinc cu H_2SO_4 diluat sau prin prăjirea blendei. Din soluţie apoasă se separă cristalizat cu 7 molecule de apă. Cu sulfaţii alcalini formează sulfaţi dubli: $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Cu sulfaţii de Fe, Mn, Co, Ni formează cristale mixte, tot cu 7 molecule de apă.

Sulfatul de zinc se întrebuinţează la extragerea zincului prin rafinare electrolitică, la conservarea lemnului, a pieilor, ca ignifug, ca sicativant pentru uleiuri, la fabricarea litoponului, ca dezinfectant.

Carbonatul de zinc $ZnCO_3$ există în natură şi se prepară tratînd $Zn(OH)_2$ cu un curent de CO_2. Este alb, insolubil în apă. La 150°C pierde CO_2, trecînd în ZnO. Se foloseşte ca pigment alb, în ceramică, la prelucrarea cauciucului, în cosmetică etc.

Sulfura de zinc ZnS se găseşte în natură sub formă de blendă şi se obţine sub formă de precipitat alb, tratînd o soluţie de sare de zinc cu $(NH_4)_2S$.

2. CADMIUL

Se găseşte ca CdS însoţind blenda. De aceea, el se obţine o dată cu Zn, prin prăjirea la aer a sulfurii şi reducerea cu cărbune la temperatură ridicată a oxidului format:

$$CdS + 3/2\ O_2 = CdO + SO_2$$

$$CdO + C = Cd + CO$$

Cadmiul are punct de fierbere mai scăzut decît Zn şi distilă întîi, însă mai conţine şi Zn. Separarea se face fie prin redistilare, fie prin tratare cu H_2SO_4 diluat şi apoi cu zinc:

$$CdSO_4 + Zn = Cd + ZnSO_4$$

Proprietăţi. Alb, lucios, la aer devine mat din cauza formării unui strat de oxid. Este mai maleabil şi ductil decît Zn. Lasă urmă cenuşie pe hîrtie. Încălzit puternic arde cu flacără roşie-brună, formînd vapori bruni de CdO. Cu halogenii se combină la cald. Se dizolvă în acizi cu formare de săruri incolore, solubile în apă. Nu se dizolvă în hidroxizii alcalini (deosebire de zinc).

Întrebuinţări. Cadmiul metalic se foloseşte pentru confecţionarea conductorilor de cupru, adaosul de Cd contribuie la mărirea durabilităţii conductoarelor şi în acelaşi timp nu reduce conductibilitatea electrică a cuprului. Cadmiul intră de asemenea în compoziţia unor aliaje uşor fuzibile, folosite în extinctoarele automate; la confecţionarea clişee - lor tipografice şi la lipit. Mai este folosit la acoperirea oţelului (cadmiere), întrucît îl protejează mai bine decît Zn împotriva ruginii; în acumulatoare alcaline în locul Ni şi pentru elemente Weston. Sub formă de bare în reactoare nucleare.

Combinaţiile cadmiului

Oxidul de cadmiu CdO se obţine prin arderea Cd metalic în aer. Este o pulbere brună, ce se transformă prin calcinare, într-un curent de oxigen, în cristale cubice roşii-în - chise. Pe la 700°C, CdO începe să sublimeze; la temperatură mai înaltă se descompune cu degajare de oxigen. Prin aceasta CdO se deosebeşte de ZnO şi se apropie de HgO. O consecinţă a acestei comportări este reducerea uşoară a CdO pînă la metal, cu hidrogen, la circa 300°C.

Hidroxidul de cadmiu $Cd(OH)_2$ se obţine din soluţiile sărurilor de cadmiu, prin tratare cu hidroxizi alcalini:

$$CdCl_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2NaCl$$

Este alb, nu se dizolvă în exces de reactiv; se dizolvă în NH_3, formînd amoniacat complex:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4] (HO)_2$$

Halogenurile de cadmiu se aseamănă cu cele ale zincului. Sînt incolore şi uşor solubile în apă (excepţie fluorura, care este greu solubilă). Cu NH_3 formează complecşi.

Sulfura de cadmiu CdS apare rar în natură şi se obţine introducînd un curent de H_2S în soluţia unei sări de cadmiu, sub formă de precipitat galben:

$$CdCl_2 + H_2S = CdS + 2HCl$$

3. MERCURUL

Se găseşte uneori sub formă nativă; în stare combinată există mai ales ca HgS (cinabru).

Preparare. Metoda clasică de preparare constă în prăjirea HgS în prezenţa aerului:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

urmată de condensarea vaporilor de mercur în condensatoare de gresie, răciţi cu apă. Impurităţile de Pb, Sn, Bi, Cu, pe care le mai conţine produsul brut, se înlătură prin distilare sub presiune redusă. Mercur pur se obţine prin distilarea HgS puse peste pilitură de fier sau oxid de calciu:

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$

Proprietăţi fizice. Este singurul metal lichid la temperatură obişnuită, emiţînd vapori chiar la această temperatură. Se solidifică la -38, 87°C, iar densitatea este 13,6. Este alb şi lucios, cu conductibilitate electrică şi termică mică. Prin descărcări electrice în vapori de mercur aflaţi într-un tub de cuarţ, aceştia se luminează şi emit radiaţii ultraviolete. De aceea, el se foloseşte pentru confecţionarea lămpilor cu vapori de mercur. Formează aliaje, numite amalgame, chiar la rece, cu diferite metale (K, Na, Ag, Au etc.). Această proprietate se foloseşte la extragerea Au şi Ag prin metoda amalgamării.

Proprietăţi chimice. În prezenţa aerului umed se acoperă cu strat negru subţire de oxid mercuros. Încălzit la 350-360°C se combină cu oxigenul, formînd oxid roşu de mercur (HgO). La temperatură joasă reacţionează cu clorul, iar cu sulful prin simplă frecare:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

$$Hg + S = HgS$$

Se dizolvă în acizi oxidanţi concentraţi (HNO_3 şi H_2SO_4), formînd săruri mercuroase sau mercurice, după cantitatea de acid folosită. Mercurul este precipitat din soluţiile sărurilor lui de aproape toate metalele:

$$Hg(NO_3)_2 + Zn = Hg + Zn(NO_3)_2$$

Întrebuinţări. Mercurul se foloseşte pentru fabricarea lămpilor cu vapori de mercur, pentru extragerea Au, Ag, pentru aparate de măsură (termometre, manometre), în dentistică şi medicină, la obţinerea fulminatului (amorsă pentru explozivi).

Mercurul formează două serii de compuşi în care el este monovalent sau bivalent. În urma studiilor cu raze X asupra clorurii mercuroase, s-a stabilit că, în combinaţiile mercuroase, mercurul este monovalent din punct de vedere electrochimic, însă formal este bivalent, deoarece în moleculă atomii de Hg sînt legaţi între ei, formînd compuşi de tipul: X - Hg - Hg - X. Ionii din soluţii nu sînt deci simpli Hg^+,

ci ioni dubli Hg_2^{2+}. Combinaţiile mercurice sînt stabile. Cele mercuroase se descompun, sub influenţa luminii, în mercur şi compuşi mercurici:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg + Hg^{2+}$$

de aceea pentru păstrarea soluţiilor mercuroase se adaugă mercur. Majoritatea combinaţiilor mercuroase sînt albe. Azotatul este solubil în apă, iar clorura, greu solubilă.

Combinaţiile mercurului monovalent

Clorura mercuroasă Hg_2Cl_2 (calomelul) se obţine sub forma unei pulberi albe, prin tratarea soluţiei unei sări mercuroase cu clorură solubilă sau prin reducerea soluţiei $HgCl_2$ cu $SnCl_2$ (sau alţi reducători):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$
$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

Pe cale uscată se obţine prin încălzirea $HgCl_2$ cu mercur:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

cînd are culoare alb-gălbuie. Tratată cu NH_3 se colorează în negru:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + Hg + NH_4Cl$$

din cauza formării mercurului metalic în amestec cu clorura amidomercurică. Bromura şi iodura mercuroasă se obţin analog.

Oxidul mercuros Hg_2O se obţine prin tratarea soluţiei de sare mercuroasă cu hidroxid alcalin; HgOH care ar trebui să se formeze pierde apă şi trece în oxid mercuros:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = 2HgOH + 2NaNO_3$$
$$2HgOH = Hg_2O + H_2O$$

Azotatul mercuros $Hg_2(NO_3)_2$ se obţine prin acţiunea HNO_3 diluat asupra mercurului în exces:

$$8HNO_3 + 6Hg = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Este cristalin, uşor solubil în apă. Hidrolizează uşor, dînd reacţie acidă. Soluţiile se păstrează peste Hg metalic, pentru a evita oxidarea lor. La diluţie mare se formează sare bazică (Hg_2OHNO_3) de culoare galbenă.

Sulfatul mercuros Hg_2SO_4 se obţine prin tratarea azotatului cu H_2SO_4 diluat sau încălzind Hg cu H_2SO_4 concentrat. Este cristalin, incolor, greu solubil în apă. În soluţie apoasă, cu timpul, trece în sare bazică. Este folosit drept catalizator, iar în laborator, la dozarea azotului.

Combinaţiile mercurului bivalent

Oxidul mercuric HgO se prezintă în două modificaţii identice din punct de vedere chimic: oxidul roşu, care se obţine prin încălzirea mercurului în prezenţa aerului:

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

şi oxidul galben, care precipită prin tratarea soluţiei de sare mercurică cu hidroxid alcalin. Hidroxidul mercuric care ar trebui să se formeze se descompune formînd oxid:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg(OH)_2 + 2NaNO_3$$
$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$$

Oxidul mercuric este greu solubil în apă. La 400°C începe să disocieze:

$$2HgO = 2Hg + O_2.$$

Se dizolvă în acizi, cu formare de săruri mercurice.

Clorura mercurică $HgCl_2$ (sublimatul corosiv) se poate obține fie din elemente, fie din oxid și HCl:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$$

Clorura mercurică sublimă prin încălzire. Se dizolvă destul de ușor în apă. În soluție apoasă este foarte puțin disociată în ioni (concentrația ionilor Hg^{2+} este mai mică decît a H^+ în apă); se dizolvă mai ușor în soluțiile halogenurilor alcaline, formînd complex:

$$HgCl_2 + 2NaCl = Na_2[HgCl_4]$$

Sublimatul corosiv este otravă puternică (doza letală 0,4 g). Soluțiile diluate se folosesc ca dezinfectant.

Iodura mercurică HgJ_2 se obține într-o modificație roșie direct din elemente, și într-o modificație galbenă, prin tratarea soluției de clorură cu iodură de potasiu:

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$$

Forma roșie este stabilă la temperatură obișnuită, iar cea galbenă, deasupra temperaturii de 127°C:

$$\text{(roșu) } HgJ_2 \underset{}{\overset{127^\circ C}{\rightleftharpoons}} HgJ_2 \text{ (galben)}$$

Iodura mercurică este insolubilă în apă, dar se dizolvă în exces de iodură, cu formare de tetraiodomercuriat de potasiu:

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4]$$

sau reactiv Nessler, folosit pentru recunoașterea amoniacului.

Sulfatul mercuric $HgSO_4$ se obține prin tratarea mercurului sau HgO cu H_2SO_4. Este alb, solubil în apă, din care cristalizează sub formă de hidrați. În exces de apă formează sulfat mercuric bazic $HgSO_4 \cdot 2HgO$ sau $[Hg(HgO)_2]SO_4$, de culoare galbenă. Sulfatul mercuric este folosit drept catalizator.

Azotatul mercuric $Hg(NO_3)_2$ se obţine prin tratarea mercurului cu acid azotic:

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Formează cristale incolore, solubile în apă, cu care hidrolizează.
Prin încălzire se descompune:

$$Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO + 3/2\ O_2$$

Sulfura mercurică HgS apare în 2 modificaţii: una roşie şi alta neagră, care se poate obţine prin încălzirea mercurului cu sulf sau din orice sare mercurică cu hidrogen sulfurat:

$$Hg(NO_3)_2 + H_2S = HgS + 2HNO_3$$

Prin încălzire în absenţa aerului forma neagră trece în cea roşie, folosită în pictură. Sulfura mercurică se dizolvă numai în apă regală:

$$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Fulminatul de mercur $Hg(CNO)_2$ se obţine prin tratarea Hg cu HNO_3 concentrat, în prezenţă de alcool. Este alb, iar uscat explodează puternic prin lovire sau prin încălzire la 200°C:

$$Hg(CNO)_2 = 2CO + N_2 + Hg$$

Este folosit la capse.

Capitolul 23

GRUPA A III-a PRINCIPALĂ

Grupa a III-a principală (grupa metalelor pămîntoase) cuprinde elementele: B, Al, Ga, In, Tl (tabela 25). Borul se aseamănă în multe proprietăţi cu Si; celelalte au caracter net metalic. Pe cînd Al este foarte răspîndit, celelalte sînt metale rare, iar extragerea lor este şi mai mult îngreuiată prin faptul că nu sînt concentrate în minerale proprii, ci însoţesc alte elemente în proporţie foarte mică. Atomii acestor

Tabela 25

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartiţia electronilor						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
5	Bor	B	10,81	2,34	2300	-	2	3					1;2;3
13	Aluminiu	Al	26,98	2,70	660,2	2 270	2	8	3				1;2;3
31	Galiu	Ga	69,72	5,90	29,78	2 000	2	8	18	3			1;2;3
49	Indiu	In	114,82	7,31	156,40	2 300	2	8	18	18	3		1;2;3
81	Taliu	Tl	204,37	11,83	302,50	1 450	2	8	18	32	18	3	1;3

elemente au în stratul exterior 3 electroni, de aceea proprietăţile metalice sînt mai puţin pronunţate decît acelea din grupele I şi a II-a. Numai B are caracter nemetalic, toate celelalte au caracter metalic. Accentuarea caracterului electropozitiv nu se face regulat ca la elementele din grupele I şi a II-a principale, şi anume de la B la Al caracterul electropozitiv creşte, iar de la Al la Tl, scade. Cauza este că în timp ce de la Be la B şi de la Mg la Al sarcina nucleară creş-

te cu o unitate, de la Ca la Ga ea creşte cu 11 unităţi(deoarece se intercalează elementele de tranziţie). La fel este la indiu şi taliu.

Cu oxigenul formează oxizi de tipul Me_2O_3. Comportarea oxizilor variază de la B la Tl. Astfel, oxidul de bor este anhidridă acidă; cel de aluminiu se comportă ca anhidridă acidă faţă de baze tari, însă de obicei se manifestă ca oxid bazic. Oxizii de Ga şi de In sînt amfoteri cu caracter bazic predominant. Oxidul de taliu (III) este greu solubil, aşa încît caracterul amfoter este mai slab, în schimb oxidul de taliu (I) are caracter puternic bazic.

Cu hidrogenul formează hidruri de tipul $(EH_3)_n$, în care E = B, Al iar $n \geqslant 2$. Monomerii sînt uniţi între ei prin punţi de hidrogen.

Stabilitatea compuşilor cu metalul în valenţă inferioară creşte cu Z, ca şi caracterul bazic. Compuşii volatili, exceptînd aluminiul, colorează flacăra. De asemenea formează sulfaţi dubli.

1. ALUMINIUL

Este cel mai răspîndit metal, constituind 7,5% din scoarţa pămîntului. Mineralele lui mai importante sînt micele, feldspaţii şi produsele de degradare ale acestora: caolinul şi argila, corindonul şi varietăţile lui, bauxita (AlOOH), apoi criolitul.

Preparare. Obţinerea aluminiului necesită două faze: a) prepararea Al_2O_3 (aluminei) din bauxită şi b) fabricarea aluminului prin electroliza aluminei.

Întrucît bauxitele naturale conţin cantităţi mari de fier şi siliciu, ele în prealabil se purifică, deoarece altfel impurităţile trec în Al şi îl fac casant. Purificarea se face prin două procedee:

- Procedeul Bayer (pe cale umedă) se aplică bauxitelor sărace în fier şi silice. Bauxita în prealabil calcinată şi

măcinată se tratează cu soluţie de NaOH în autoclavă, la 4 – 6 at. şi 170°C, cînd oxidul trece în hidroxoaluminat:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na\,[Al(OH)_4]$$

Totodată, în soluţie trece şi puţin SiO_2, ca silicat solubil, iar restul de SiO_2 împreună cu Fe_2O_3 şi TiO_2 rămîn insolubilizaţi, formînd aşa-zisele noroaie roşii. Se filtrează, iar în soluţia de aluminat se introduce CO_2, care precipită $Al(OH)_3$:

$$2Na[Al(OH)_4] + Na_2SiO_3 + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 + H_2O$$

Se filtrează din nou, se spală precipitatul cu apă şi se calcinează la 1 200°C, cînd se obţine Al_2O_3 pur (alumină calcinată).

– Procedeul alcalin se aplică în cazul bauxitelor cu conţinut mare în silice (5–10%) şi mult fier. Bauxita măcinată împreună cu piatră de var se calcinează în cuptor rotativ, la 1 200–1 300°C, cînd rezultă un amestec de aluminat de calciu şi oxid de fier. Acest amestec se tratează cu soluţie de Na_2CO_3, cînd rămîn insolubile $CaSiO_3$, $CaCO_3$ şi Fe_2O_3. Se filtrează, şi în soluţia de aluminat de sodiu se trece curent de CO_2, cînd precipită $Al(OH)_3$, care apoi este calcinat la Al_2O_3.

În noroaiele roşii în afară de carbonat şi silicat de calciu, oxizi de fier, mai sînt oxizi de titan şi vanadiu.

În cazul bauxitelor bogate în fier şi silice se poate folosi un procedeu cuplat de fabricarea aluminiului cu a fontei.

Se introduce în furnal bauxită, împreună cu minereul de fier, cocs şi calcar. Se obţine fontă silicioasă şi zgură, formată din aluminat şi silicat de calciu. Zgura se macină, se tratează cu soluţie de Na_2CO_3 şi NaOH, cînd rezultă $CaCO_3$, care se separă prin filtrare de aluminatul de sodiu; acesta se prelucrează ca în procedeul anterior.

Obţinerea aluminiului. Întrucît oxidul nu poate fi redus cu cărbune, deoarece se formează Al_4C_3, se face electroliza topiturii de oxid de aluminiu. Cum Al_2O_3 este greu fuzibil (2 000°C), se adaugă drept fondant criolit şi fluorină, care

scad temperatura de topire la 900°C. Celula electrolitică de formă dreptunghiulară (fig.45) este făcută din plăci de oţel şi căptuşită cu cărămizi refractare (1), iar acestea sînt învelite cu plăci de cărbune (2), în care se introduce o placă de cupru (3), legată la negativul generatorului de curent, formînd catodul. Anodul este format din prisme de cărbune (4), prinse în suporturi de fier şi legate cu pozitivul generatorului (5). După topirea criolitului se adaugă Al_2O_3 şi CaF_2, cînd oxidul se dizolvă în criolit.

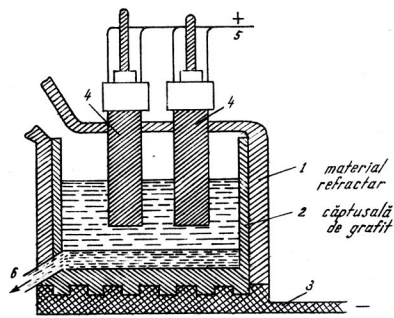


Fig.45

Prin electroliză, Al se adună în jurul catodului la fundul celulei, de unde este scos (6). Oxigenul rezultat se combină cu anozii şi-i transformă în oxizi de carbon. Aluminiul obţinut se purifică prin rafinare electrolitică, obţinîndu-se Al 99,99%.

Proprietăţi. Alb argintiu, cristalizează în sistem cubic, maleabil şi ductil. Peste 600°C devine casant şi poate fi pulverizat. După Ag şi Cu este cel mai bun conducător de căldură şi electricitate.

Aluminiul se combină la temperatura obişnuită cu clorul şi bromul, iar cu iodul la cald, formînd halogenuri. Prin încălzire cu sulf formează Al_2S_3. La temperatură ridicată formează cu azotul AlN, iar cu carbonul Al_4C_3. Deşi are caracter puternic electropozitiv, totuşi este stabil în aer şi faţă de apă fierbinte, datorită formării unei pături fine, protectoare de oxid. Stabilitatea lui faţă de acizi oxidanţi se explică prin acelaşi fenomen; de aceea, vasele de aluminiu se folosesc pentru transportul şi păstrarea acidului azotic. În ceilalţi acizi se dizolvă cu degajare de hidrogen:

$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 3/2\ H_2$$

În alcalii se dizolvă cu formare de aluminat:

$$Al + NaOH + 3H_2O = Na\left[Al(OH)_4\right] + 3/2\ H_2$$

Aluminiul în foi sau pulbere aprins în aer arde cu lumină foarte vie şi cu degajare de căldură:

$$2Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3$$

Căldura de ardere şi caracterul puternic electropozitiv fac ca el să fie folosit ca reducător la obţinerea diferitelor metale în stare topită din oxizii respectivi, prin procedeul aluminotermic.

Întrebuinţări. Aluminiul este folosit ca: pulbere, fire sau foi. Pulberea se foloseşte, în afară de aluminotermie, în compoziţia vopselelor aderente, în pirotehnie, la prepararea betoanelor uşoare.

Întrucît conductibilitatea electrică a Al este 60% din aceea a Cu, iar greutatea specifică este de 3 ori mai mică decît a cuprului, aluminiul în fire este folosit la confecţionarea cablurilor electrice.

Conductibilitatea termică şi rezistenţa faţă de agenţi chimici îl fac apt pentru confecţionarea de recipiente, serpentine, vase de menaj etc.

În foi serveşte la împachetat alimente, în locul Sn, care este mai scump. Aluminiul topit poate fi pulverizat prin procedeul de metalizare cu flacără oxiacetilenică şi depus pe suprafaţa altor metale, pe care le protejează (aluminare). Aluminiul depus prin vaporizare pe sticlă formează o oglindă bună de reflexie, folosită pentru telescoape.

Importantă este folosirea lui pentru alitarea pieselor de fontă sau oţel. În acest scop se cufundă piesele în Al topit sau se încălzesc într-un amestec de pulbere şi oxid de aluminiu. Aluminiul pătrunde la suprafaţa piesei, formînd cu fierul soluţie solidă. Piesele alitate pot fi încălzite în aer pînă la 900°C fără să se oxideze.

Aluminiul în amestec cu NH_4NO_3 şi cărbune formează amonalul (exploziv).

Aluminiul se întrebuinţează în cantităţi mari sub formă de aliaje în industria aeronautică, navală şi de automobile. Duraluminiul conţine 95% Al, 4% Cu, 0,5% Mg şi 0,5% Mn. Hidronaliul aliaj de Al cu 3-12% Mg, rezistent la acţiunea apei de mare. Magnaliul, cu 80-97% Al, 2-30% Mg şi cantităţi mici de Sb, Cu, Cr, Ni, se poate suda, nichela, auri. Siluminul, cu 88% Al şi 12% Si, este rezistent faţă de acizi mai bine decît aluminiul.

Combinaţiile aluminiului

Oxidul de aluminiu Al_2O_3 (alumina) se găseşte în natură cristalizat, incolor (corindon) şi colorat diferit (rubin, safir, topaz, ametist), sau colorat în negru, conţinînd Fe_2O_3 (şmirghelul). Oxidul se obţine prin arderea Al în aer, iar industrial din bauxită. Este pulbere albă, amorfă, insolubilă în apă, cu caracter amfoter:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na\left[Al(OH)_4\right]$$

Se foloseşte pentru obţinerea Al, pentru pulberi de şlefuit, avînd duritatea 9, pentru fabricarea pietrelor artificiale, creuzetelor, capsulelor, nacelelor şi a cărămizilor refractare, folosite în metalurgie.

Hidroxidul de aluminiu, atît sub forma orto $Al(OH)_3$ cît şi sub forma meta $AlO(OH)$, se află în natură şi poate fi obţinut şi industrial. Este amorf sau cristalin, forma cristalină fiind mai stabilă. În laborator se obţine prin acţiunea NH_4OH asupra sărurilor solubile:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Are caracter amfoter:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na\left[Al(OH)_4\right]$$

Se întrebuinţează ca produs intermediar pentru obţinerea Al_2O_3 şi a sărurilor de aluminiu.

Fluorura de aluminiu AlF_3 se obţine prin acţiunea HF asupra oxidului sau hidroxidului de aluminiu:

$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O$$

Formează cu fluorurile alcaline complecşi greu solubili în apă, cum ar fi criolita $Na_3[AlF_6]$.

Criolita obţinută artificial este mai pură decît cea naturală şi se întrebuinţează în metalurgia aluminiului, în industria emailurilor şi a sticlei lăptoase.

Clorura de aluminiu $AlCl_3$. Prin dizolvarea aluminiului în HCl şi evaporarea soluţiei obţinute, se depun cristale incolore de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, care hidrolizează puternic în apă. Anhidră se obţine trecînd clor peste Al încălzit sau peste un amestec de alumină şi cărbune:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2AlCl_3 + 3CO$$

Este cristalină, higroscopică, fumegă în aer. Este foarte solubilă în apă, soluţia avînd caracter acid. Se întrebuinţează şi la clorurări.

Bromura şi iodura de aluminiu se obţin analog.

Sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ se obţine prin tratarea hidroxidului cu acid sulfuric:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12H_2O = Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$$

Tehnic se obţine din caolin, prin tratare cu acid sulfuric. Este alb, solubil în apă, astringent. În soluţie hidrolizează. Cu K_2SO_4 formează alaunul $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Potasiul poate fi înlocuit prin alt metal monovalent, ca: Na, Rb, Cs, NH_4, Tl, iar Al, prin unul trivalent, ca: Fe, Cr, Ga, In, rezultînd alţi alauni, de formulă generală $Me^{I}\ Me^{III}\ (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, toţi fiind izomorfi. Atît alaunul cît şi $Al_2(SO_4)_3$

se folosesc ca mordanţi în vopsitorie, la fabricarea hîrtiei pentru scris şi în tăbăcărie.

2. GALIUL, INDIUL ŞI TALIUL

Aceste metale se caracterizează prin prezenţa a 3 electroni în învelişul exterior şi 18 în cel precedent. Ele sînt elemente rare, însoţind cîteodată Zn în unele blende; Ta se găseşte în unele pirite şi în silicaţi. Ele sînt trivalente, însă pot funcţiona şi cu valenţe inferioare. Astfel, Ga şi In pot fi bi- şi chiar monovalenţi, iar Tl este monovalent. Tendinţa de a forma combinaţii cu valenţă inferioară creşte cu masa atomică. Compuşii în care Ga şi In funcţionează cu valenţe inferioare sînt mai puţin stabili, pe cînd Tl este mai stabil în starea monovalentă decît în cea trivalentă. Căldurile de formare a oxizilor lor sînt mult mai mici decît cea a Al_2O_3, de aceea ele se obţin prin reducerea oxizilor sau prin electroliza sărurilor în soluţie apoasă. Sînt albe-argintii, maleabile, cu puncte de topire joase şi duritate mică. Galiul prezintă particularitatea că topit se poate menţine la temperatura obişnuită în stare supratopită; de aceea este folosit ca lichid pentru termometrele de cuarţ, pentru temperaturi cuprinse între 30°C şi peste 1 000°C.

Sărurile lor volatile colorează flacăra diferit: Ga violet, In albastru-indigo şi Tl verde-deschis. La aer sînt stabile la temperatura obişnuită. Sînt atacate de Cl_2, Br_2 şi unii acizi. Hidroxizii alcalini atacă Ga şi In.

Galiul şi indiul se aseamănă în combinaţiile lor trivalente cu aluminiul. Astfel, $Ga(OH)_3$ şi $In(OH)_3$ sînt amfoteri şi se obţin la fel ca $Al(OH)_3$. Sulfaţii lor $Me_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ formează alauni izomorfi, ca şi aluminiul. Sărurile lor hidrolizează cu apa, soluţia avînd reacţie acidă:

$$GaCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Ga(OH)_3 + 3HCl$$

Taliul se aseamănă cu Pb, este ceva mai moale şi prezintă o rezistenţă la tracţiune mai mică. Tăiat proaspăt, apare

alb, lucios, cu timpul însă în aer se acoperă cu strat de oxid. Formează compuşi în care este tri- şi monovalent. În combinaţiile trivalente se aseamănă mai puţin cu Al, decît Ga şi In. În combinaţiile monovalente se aseamănă cu alcalinele; astfel, TlOH e solubil în apă şi este bază puternică. Carbonatul de Tl(I) este analog cu Na_2CO_3. În unii compuşi Tl(I) se aseamănă cu Ag, formînd halogenuri greu solubile, colorate ca şi cele ale argintului. Formează cu K_2CrO_4 precipitat roşu-brun (Tl_2CrO_4); de asemenea, Tl_2O şi Tl_2S sînt insolubile şi negre ca şi cele de argint.

Indiul se foloseşte în cercetări ştiinţifice; Ga metalic, la umplerea termometrelor de cuarţ şi la obţinerea unor aliaje cu aur, folosite în dentistică şi la obţinerea bijuterii - lor. Galiul adăugat Al dă aliaje care se pretează uşor la tratament termic.

Sărurile taliului sînt întrebuinţate în laborator pentru obţinerea luminii verzi monocromatice, la fabricarea sticlei optice şi la obţinerea aliajelor antiacide.

Capitolul 24

GRUPA A III-a SECUNDARĂ

Această grupă cuprinde scandiul, ytriul, lantanul şi actiniul, precum şi elementele cu Z = 58...71 (lantanide) şi cu Z = 89...103 (actinide), care sînt studiate separat. Atomii acestor elemente au în ultimul strat 2 electroni, iar în stratul penultim, un singur electron d, pe care-l cedează alături de cei 2 electroni s din ultimul strat, formînd ioni electropozitivi trivalenţi. Intrucît atomii lor au două straturi electronice incomplete, elementele acestei grupe sînt elemente de tranziţie. Scandiul este de altfel primul element tranziţional la care electronul de valenţă nu se mai adaugă într-un strat exterior, ci completează un strat interior din atom, rămas neocupat.

1. SCANDIUL, YTRIUL, LANTANUL SI ACTINIUL

Se găsesc sub formă de minereuri, alături de lantanide. Minereul din care acestea se obţin este monazitul, un amestec de fosfaţi de ceriu, lantan şi altele.

Preparare. Obţinerea acestor metale este anevoioasă; de obicei, ele se prepară prin electroliza clorurilor în stare topită.

Proprietăţi. Sînt albe-cenuşii, rezistente la aer uscat; în aer umed se acoperă cu un strat de oxid, cu excepţia lantanului, care trece în hidroxid. Se dizolvă în acizi diluaţi (cu formarea sărurilor respective), însă nu se dizolvă în baze. Lantanul formează cu clorul, bromul şi iodul, la încălzire, trihalogenurile respective, cu azotul azoturâ(LaN), iar

cu hidrogenul hidrură (LaH_3), de culoare neagră. Compușii acestor metale, deși au compoziții analoge cu cele de Al, se aseamănă mai ales cu cele ale metalelor alcalino-pământoase.

Oxizii acestor elemente, de tipul $Me_2^{III}O_3$, sînt incolori, greu fuzibili și greu solubili în apă; solubilitatea lor scade cu creșterea lui Z. La_2O_3 reacționează cu apa cu degajare mare de căldură, formînd $La(OH)_3$. Căldurile de formare a oxizilor cresc de la Sc_2O_3 la La_2O_3. Hidroxizii acestor elemente, de tipul $Me^{III}(OH)_3$, obținuți prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra sărurilor respective solubile, sînt aproape insolubili în apă; au caracter bazic, care crește de la Sc la La. Hidroxidul de lantan este bază puternică.

Ionii acestor elemente sînt, în general, incolori. Clorurile, azotații, sulfații și acetații sînt solubili; în timp ce fluorurile, carbonații, fosfații și oxalații sînt greu solubili. Majoritatea sărurilor de Sc, Y și La cristalizează cu molecule de apă. Azotații și sulfații formează cu sărurile metalelor alcaline complecși de tipul $Me_2^I[Me^{III}(NO_3)_5]$ în cazul azotaților și $Me^I[Me^{III}(SO_4)_2]$ sau $Me_3^I[Me^{III}(SO_4)_3]$ în cazul sulfaților.

Actiniul se găsește în cantități mici în minerale de uraniu (pehblende), din care se extrage. Proprietățile lui se aseamănă cu ale La, însă este radioactiv.

2. GRUPA LANTANIDELOR

În comportarea lor aceste elemente (v. tabela 26) au poziție intermediară între La și omologii lui din Grupa a III-a secundară, adică ytriu și scandiu, cu care formează grupa metalelor pămînturilor rare.

Studierea împreună a lantanidelor ca grupă aparte este condiționată de structura caracteristică a atomilor lor. Pe cînd la elementele de tranziție completarea cu electroni se face în al doilea strat electronic din exterior, la lantanide

Tabela 26

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Valenţa
58	Ceriu	Ce	140,12	3;4
59	Praseodim	Pr	140,91	3;4
60	Neodim	Nd	144,24	3
61	Prometiu	Pm	147	3
62	Samariu	Sm	150,35	2;3
63	Europiu	Eu	151,96	2;3
64	Gadoliniu	Gd	157,25	3
65	Terbiu	Tb	158,92	3;4
66	Disprosiu	Dy	162,50	3
67	Holmiu	Ho	164,93	3
68	Erbiu	Er	167,26	3
69	Tuliu	Tm	168,93	3
70	Yterbiu	Yb	173,04	2;3
71	Luteţiu	Lu	174,97	3

completarea cu electroni se face în al treilea strat de la exterior, şi anume în stratul N.

Stare naturală. Lantanidele sînt foarte puţin răspîndite în natură; ele se mai numesc metale ale pămînturilor rare (prin pămînturi rare înţelegîndu-se oxizii acestor metale).

In minerale, lantanidele se găsesc împreună în proporţii variabile, de obicei predominînd ceriul şi ytriul. Cel mai răspîndit mineral este monazitul, format din fosfaţi ai lantanidelor şi fosfat de toriu, avînd formula aproximativă $(Ce, La, Dy)_3(PO_4)_2$.

Preparare. Lantanidele avînd proprietăţi atît de asemănătoare, izolarea lor în stare pură a constituit una din cele mai grele probleme ale chimiei analitice. Materia primă pentru obţinerea lantanidelor o constituie nisipul monazitic. Pentru a separa lantanidele de elementele însoţitoare, se dizolvă monazitul în acizi şi soluţia se tratează cu oxalat de amoniu $(NH_4)_2C_2O_4$. O dată cu oxalaţii lantanidelor, greu solubili în soluţie slab acidă, precipită şi oxalaţii de Th şi Zr, care se separă uşor, datorită solubilităţii lor în exces de $(NH_4)_2C_2O_4$. Oxalaţii lantanidelor se transformă prin calcinare în oxizi ($Me_2^{III}O_3$), iar din oxizi se obţin săruri (cloruri, sulfaţi) prin tratare cu acizi. Aceştia au o mare tendinţă de a forma săruri duble cu sulfaţii alcalini şi de amoniu: $Me_2^{I}SO_4 \cdot Me_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Sulfaţii dubli ai lantanidelor uşoare sînt greu solubili, iar cei ai lantanidelor grele sînt uşor solubili în soluţiile sulfaţilor alcalini. Astfel se separă cele două grupe: pămînturile de ceriu (oxizii de

La şi cei de Ce pînă la Sc) şi pămînturile de yterbiu(oxizii de Sc, Y şi cei de la Eu pînă la Lu).

Separarea acestor săruri ale lantanidelor este o problemă complicată; fiind izomorfe, se separă foarte greu prin cristalizări fracţionate. Dintre metodele de separare cunoscute, mai folosită este cea cu schimbători de ioni(amberlit), conţinînd grupe acide, SO_3H. Prin trecerea soluţiilor acide de săruri ale lantanidelor prin coloană conţinînd răşina schimbătoare de ioni, hidrogenul grupelor SO_3H este înlocuit prin ioni Me^{3+}. Trecîndu-se apoi prin coloană o soluţie de acid citric, cu pH-ul reglat prin adaos de NH_4OH, ionii lantanidelor se desorb (se eluează) succesiv, separîndu-se sub formă de citraţi complecşi. Lantanidele în stare elementară se obţin prin electroliza clorurilor sau oxizilor în stare topită (cu fondanţi) sau prin reducerea halogenurilor,cu sodiu sau potasiu.

Proprietăţi. Metalele libere sînt cenuşii, lucioase.Punctele de topire sînt relativ scăzute. Toate sînt paramagnetice, iar la temperaturi joase sînt feromagnetice.

Lantanidele sînt puternic electropozitive, aşezîndu-se imediat după metalele alcalino-pămîntoase. La aer se oxidează încet, ard în oxigen şi descompun apa la rece. Încălzite cu hidrogen formează hidruri (LaH_3, CeH_3, PrH_3, NdH_3). Cu azotul formează direct azoturi. Oxizii şi hidroxizii sînt insolubili în apă şi au caracter bazic, care scade cu Z.Aceasta se datoreşte micşorării razelor ionice ale elementelor;cu cît raza ionului pozitiv este mai mică, cu atît ionii HO^- sînt mai strîns legaţi. Micşorarea razei ionice este o urmare a „contracţiei lantanidelor", cauzată de atracţia nucleului asupra electronilor. Prin faptul că electronii care se adaugă o dată cu creşterea numărului atomic al elementelor se intercalează în interiorul învelişului electronic al atomului respectiv, aceştia sînt mai puternic atraşi de nucleu, ceea ce are drept urmare o micşorare a razei atomice. Aşa se explică de ce ultimele lantanide au raze atomice şi ionice mai mici decît lantanul.

Sărurile lantanidelor cristalizează sub formă de hidraţi cristalini. Uşor solubile în apă sînt clorurile, azotaţii şi

sulfaţii, iar greu solubile, fluorurile, carbonaţii, fosfaţii şi oxalaţii.

Ionii lantanidelor sînt în majoritatea cazurilor coloraţi şi prezintă spectre de absorbţie caracteristice.

Întrebuinţări. Aliajul de Ce, La şi Fe (metalul mixt)are proprietăţi piroforice şi este folosit la prepararea pietrelor de brichetă sau ca adaos de aliaj la fabricarea oţelului şi a metalelor uşoare. Oxidul de ceriu împreună cu oxidul de toriu se folosesc la fabricarea sitelor „Auer". Oxidul de ceriu în adaos de 2-4% se foloseşte în compoziţia sticlelor care absorb razele ultraviolete.

Compuşi ai Ce, Nd, Pr se folosesc la colorarea sticlelor, emailurilor, porţelanurilor şi a pietrelor preţioase sintetice. Fluorurile se folosesc pentru electrozii lămpilor cu arc electric, iar oxalaţii, în scopuri farmaceutice.

Capitolul 25

GRUPA A IV-a PRINCIPALĂ

Cuprinde carbonul nemetal, Si, Ge semimetale şi Sn,Pb metale.

1. STANIUL

Se găseşte în stare nativă rar şi în cantităţi foarte mici. Minereul principal este SnO_2 (casiterita). Se mai găseşte în cantităţi mai mici ca sulfuri de fier şi staniu $FeSnS_2$ (stanita).

Preparare. Pentru extragere, casiterita se supune operaţiei de îmbogăţire, pînă cînd concentraţia în SnO_2 creşte la 60%. Apoi, concentratul se reduce cu cărbune sau cu oxid de carbon:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

$$SnO_2 + 2CO = Sn + 2CO_2$$

Metalul astfel obţinut este trecut în stare topită printr-o instalaţie înclinată cu şicane, unde se separă de impurităţi. Staniul brut se rafinează prin procedee pirometalurgice sau prin electroliză. Zgurele, formate în cea mai mare parte din $SnSiO_3$, se prelucrează în vederea recuperării Sn, prin topire cu cărbune şi var:

$$SnSiO_3 + C + CaO = Sn + CaSiO_3 + CO$$

sau prin metoda precipitării cu deşeuri de fier:

$$SnSiO_3 + Fe = Sn + FeSiO_3$$

Proprietăţi. Alb-argintiu, duritate mică, rezistenţă mecanică slabă; ductil şi maleabil, aşa că poate fi uşor laminat în foi subţiri (staniol). Totuşi, nu se poate trage în fire prea subţiri, fiindcă se rup uşor. La temperatura obişnuită este stabil la aer şi faţă de apă, acoperindu-se cu un strat subţire de oxid, care-l apără de a fi atacat mai departe. La 200°C devine casant, iar la 1 600°C se aprinde şi arde cu flacără luminoasă, formînd SnO_2. Cu halogenii formează tetrahalogenuri. Prin încălzire cu S, Se şi Te formează compuşii respectivi. Acidul clorhidric concentrat îl dizolvă:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Cu acidul azotic reacţionează, formînd acid β- stanic:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Staniul se dizolvă la fierbere în alcalii, formînd stanaţi:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O = Na_2\,[Sn(OH)_6] + 2H_2.$$

Staniul este cristalizat la temperatură obişnuită în sistemul pătratic. Structura cristalină devine vizibilă prin atacarea suprafeţei cu HCl (staniu moarat). La îndoirea unei vergele de Sn se aude un zgomot caracteristic, datorită frecării cristalelor între ele.

Întrebuinţări. Staniul este întrebuinţat la acoperirea altor metale (cositorire) şi pentru diferite aliaje. Aliajele uşor fuzibile sînt întrebuinţate la lagăre şi conţin 40-70% Sn, iar restul Pb. Pentru literele de tipar se întrebuinţează aliajul de Sn, Sb şi Pb, iar pentru lipit, Sn cu Pb. Cantităţi mari de Sn sînt folosite pentru obţinerea tablei albe cositorite.

Combinaţiile staniului bivalent

Oxidul de Sn(II) SnO se obţine prin calcinarea $Sn(OH)_2$ în atmosferă de CO_2. Este pulbere cenuşie, insolubilă în apă, solubilă în acizi, formînd săruri ale ionului Sn^{2+}.

Hidroxidul de Sn(II) $Sn(OH)_2$ se obţine sub formă de precipitat alb, la tratarea sărurilor de Sn cu hidroxid alcalin:

$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl$$

Are caracter amfoter, dizolvîndu-se atît în acizi, formînd sărurile respective, cît şi în hidroxizi, formînd hidroxostaniţi:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$

Hidroxostaniţii au proprietăţi puternic reducătoare, din cauza însuşirii ionului Sn^{2+} de a se oxida la Sn^{4+}. Astfel: $Cu(OH)_2$; $Bi(OH)_3$ sînt reduşi la metale:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

Sulfura de Sn (II) SnS se obţine fie direct din elemente, la cald, fie pe cale umedă, prin acţiunea H_2S asupra soluţiilor acide de sare de Sn(II):

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$

ca precipitat galben-murdar solubil în $(NH_4)_2S_2$, cînd formează tiostanat:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2[SnS_3]$$

care prin tratare cu HCl reprecipită SnS.

Clorura de Sn(II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Cristale incolore, uşor solubile în apă. Clorura anhidră se obţine din Sn şi HCl gazos. Se dizolvă uşor în puţină apă; cu apă multă hidrolizează, separîndu-se sarea bazică:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$$

Aceasta se redizolvă prin adăugare de HCl.

Este reducător energic, astfel reduce sărurile de fier (III) la Fe(II):

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

sărurile de mercur (II) la săruri de mercur (I) şi chiar la Hg metalic, cînd este în exces:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Caracterul reducător al sărurilor de Sn(II) se explică prin tendinţa pe care o au de a trece în compuşi ai Sn(IV), cedînd 2 electroni.

Combinaţiile staniului tetravalent

Bioxidul de staniu SnO_2 se găseşte şi în natură, dar se poate obţine prin trecerea unui curent de aer peste Sn puternic încălzit. Este pulbere albă, insolubilă în apă, acizi diluaţi şi alcalii. Se dizolvă în acizi concentraţi; prin topire cu alcalii formează hidroxostanaţi:

$$SnO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

Încălzit cu reducători ca H, C, metale, se reduce la Sn metalic; încălzit cu sulf, trece în SnS_2. Se întrebuinţează la prepararea Sn, la fabricarea smalţurilor şi a sticlei lăptoase.

Clorura de Sn(IV) $SnCl_4$ se obţine industrial prin tratarea cu clor a deşeurilor de tablă cositorită. Lichid incolor, fumegă la aer, se dizolvă în apă cu degajare de căldură:

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4HCl$$

soluţia avînd caracter acid, iar SnO_2 rămîne în suspensie coloidală. Hidroliza este limitată de faptul că HCl care se formează se uneşte cu $SnCl_4$ neintrată în reacţie, formînd $H_2[SnCl_6]$. Acest acid se obţine tratînd $SnCl_4$ cu HCl gazos:

$$SnCl_4 + 2HCl = H_2[SnCl_6]$$

Se separă ca foiţe cristaline incolore, care corespund formulei $H_2[SnCl_6]\cdot 6H_2O$. De la acest acid se cunoaşte sarea de amoniu $(NH_4)_2[SnCl_6]$, numită sarea Pinck, folosită ca mordant. Celelalte combinaţii halogenate ale Sn se obţin prin acţiunea directă a halogenului asupra staniului.

Sulfura de Sn(IV) SnS_2 se obţine din soluţii slab acide ale sărurilor de staniu (IV) cu H_2S, ca precipitat galben amorf, sau prin încălzirea Sn în foi cu sulf, în prezenţa NH_4Cl. În aceste condiţii se obţin foiţe galbene-aurii (hexagonale), servind ca pigment în pictură şi în lucrări de mozaic. Forma cristalină este insolubilă în acizi. Forma amorfă este solubilă în HCl concentrat, formînd $SnCl_4$. De asemenea se dizolvă în $(NH_4)_2S$, formînd tiostanaţi solubili:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2[SnS_3]$$
$$SnS_2 + 2(NH_4)_2S = (NH_4)_4[SnS_4]$$

Acizii tari descompun tiostanaţii, precipitînd sulfura:

$$(NH_4)_2[SnS_3] + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S$$

2. PLUMBUL

Se găseşte în natură sub formă de compuşi. Minereuri importante sînt: galena PbS, ceruzita $PbCO_3$, anglezita $PbSO_4$, crocoita $PbCrO_4$, wulfenita $PbMoO_4$.

Preparare. Extragerea plumbului se face de obicei din galenă, prin mai multe procedee. Înainte de extragere, minereul se concentrează prin flotaţie.

- Procedeul prin prăjire şi reacţie se aplică galenelor bogate în Pb şi sărace în SiO_2 şi are loc în 2 faze.

În prima fază se prăjeşte parţial PbS la 500°C, în cantitate limitată de aer, formîndu-se PbO şi $PbSO_4$(a). În faza a doua se ridică temperatura la 800°C, în absenţa aerului, cînd PbS neoxidată intră în reacţie cu produsele oxidate, rezultînd plumb (b):

a) $\begin{cases} 2PbS + 3\ O_2 = 2PbO + 2SO_2 \\ PbS + 2\ O_2 = PbSO_4 \end{cases}$

b) $\begin{cases} PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2 \\ PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2 \end{cases}$

- Procedeul prin prăjire şi reducere constă în prăjirea totală a galenei amestecate cu CaO şi SiO_2, apoi reducerea PbO format cu cărbune sau CO:

$$PbS + 3/2\ O_2 \xrightarrow{560^oC} PbO + SO_2$$

$$PbO + C \xrightarrow{1500^oC} Pb + CO$$

$$PbO + CO \xrightarrow{1500^oC} Pb + CO_2$$

O parte din PbS se oxidează la sulfat:

$$PbS + 2\ O_2 = PbSO_4$$

Pentru împiedicarea reducerii $PbSO_4$ la PbS, în etapa de reducere se adaugă galenei SiO_2, care reacţionînd cu $PbSO_4$ formează $PbSiO_3$:

$$PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Din $PbSiO_3$ se recuperează plumbul prin tratare cu CaO şi CO:

$$PbSiO_3 + CaO = PbO + CaSiO_3$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

Purificarea plumbului de impurităţile conţinute (As, Sb, Sn, Zn, Cu, Au etc.) se face electrolitic.

Proprietăţi. Perfect pur, este moale. În tăietură proaspătă, este alb-argintiu; cu timpul se acoperă cu strat fin, cenuşiu, de PbO, care-l apără de a fi atacat mai departe. Lasă urme pe hîrtie. Este maleabil şi ductil, însă puţin tenace.

Prin presare poate fi deformat plastic chiar la temperatura obişnuită. Plumbul, fin divizat, încălzit în aer, devine piroforic. Se combină direct cu sulful şi halogenii. Apa distilată, fără oxigen, nu-l atacă; în prezenţa oxigenului însă are loc oxidarea lui:

$$Pb + H_2O + 1/2\ O_2 = Pb(OH)_2$$

Cu toate că $Pb(OH)_2$ este parţial solubil şi ar putea produce intoxicaţii, totuşi nu se întîmplă nimic, deoarece apa conţine $CaSO_4$, care formează pe suprafeţele de plumb un strat superficial de $PbSO_4$ insolubil, care împiedică atacul ulterior. Dacă apa conţine CO_2 liber, atunci se produce dizolvarea plumbului:

$$Pb + H_2O + 2CO_2 + 1/2\ O_2 = Pb\ (HCO_3)_2$$

De aceea, conductele pentru apele minerale nu se fac din Pb, deoarece $Pb(HCO_3)_2$ este toxic. Plumbul este stabil faţă de H_2SO_4 sau HCl, datorită formării unui strat protector de $PbSO_4$, respectiv $PbCl_2$. Acidul sulfuric în concentraţie de 80% formează $Pb(HSO_4)_2$ solubil. În schimb, acizii azotic şi acetic solubilizează plumbul.

Întrebuinţări. Plumbul pur este mai rezistent faţă de agenţii chimici, de aceea aparatele în industria chimică se căptuşesc cu tablă de Pb moale. Tuburile de apeducte, de canale de scurgere, de cabluri etc. se fac tot din Pb moale. Se utilizează şi la confecţionarea plăcilor pentru acumulatoare. Plumbul tare este aliajul care conţine 14-23% Sb şi 5% Sn şi serveşte pentru turnarea literelor de tipar, la fabricarea de ventile, pompe şi garnituri. Alicele se fac din aliaj de Pb cu As 0,3%. Aliajele de lagăr conţin 60-80% Pb. Deoarece absoarbe radiaţiile γ, se foloseşte pentru plăci de protecţie cînd se lucrează cu substanţe radioactive. O cantitate mare de Pb este transformată în compuşi, folosiţi de asemenea în tehnică. Plumbul şi toţi compuşii lui produc intoxicaţii acute grave cînd pătrund în organism. Cei ce lucrează cu Pb sau cu compuşii lui capătă intoxicaţii cronice (saturnism).

Combinaţiile plumbului. Formează compuşi în care este bivalent (stabili) şi compuşi în care e tetravalent (nestabili). Din această cauză, compuşii Pb^{4+} au tendinţa să treacă în Pb^{2+}, avînd însuşiri oxidante. Prin dizolvarea plumbului în acizi se obţin săruri de Pb (II), iar compuşii Pb (IV) se obţin din primele prin oxidare puternică.

Combinaţiile plumbului bivalent

Oxidul de plumb PbO se obţine suflînd aer peste plumb topit. Se prezintă în două modificaţii: una roşie (litarga), cristalizată tetragonal, şi una galbenă (masicot), cristalizată rombic. Punctul de transformare a formei roşii în galbenă este la 884°C. Oxidul de plumb se reduce cu hidrogen şi carbon la plumb. Este insolubil în apă şi are caracter amfoter:

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$PbO + NaOH + H_2O = Na\left[Pb(OH)_3\right]$$

$$PbO + 2NaOH + H_2O = Na_2\left[Pb(OH)_4\right]$$

Este folosit la formarea glazurilor şi emailurilor, la fabricarea sticlei speciale şi la plăcile de acumulatoare.

Hidroxidul de plumb $Pb(OH)_2$ se obţine prin tratarea sărurilor de Pb(II) solubile cu hidroxizi alcalini:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Este alb, foarte puţin solubil în apă şi are caracter amfoter:

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + NaOH = Na\left[Pb(OH)_3\right]$$

Deshidratat trece în PbO, roşu sau galben, după cum deshidratarea se face la 100°C sau la temperatură mai mică.

Halogenurile de plumb. Plumbul formează cu halogenii: PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, solide, incolore, exceptînd PbJ_2

galbenă. Se obţin prin tratarea soluţiei de sare de plumb,cu hidracidul sau cu halogenurile alcaline respective. Sînt insolubile în apă rece, mai solubile în apă fierbinte, de unde prin răcire se separă sub formă de ace frumos cristalizate. Sînt solubile şi în exces de hidracizi sau soluţii concentrate de halogenuri alcaline, cînd formează tetrahalogenoplumbiţi:

$$PbX_2 + 2Me^{I}X = Me^{I}_2[PbX_4]$$

Sulfura de plumb PbS se găseşte în natură (galena), cristalizată în cuburi sau octaedri.

Se obţine ca precipitat amorf negru, trecînd H_2S prin soluţia sării de plumb. În aer umed trece cu timpul în $PbSO_4$. Această transformare are loc şi în natură, cînd galena trece în anglezit.

Sulfatul de plumb $PbSO_4$ se obţine prin tratarea soluţiei sării de Pb(II) cu H_2SO_4. Este alb, izomorf cu $BaSO_4$, de care se deosebeşte prin aceea că se dizolvă în alcalii:

$$PbSO_4 + 3NaOH = Na[Pb(OH)_3] + Na_2SO_4$$

Sulfatul de plumb se mai dizolvă în tartrat şi acetat de amoniu:

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 + 2NH_4OH = \begin{matrix} CH_3\text{-}COO\text{-}Pb \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ CH_3\text{-}COO\text{-}Pb \end{matrix} + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

Cromatul de plumb $PbCrO_4$ se obţine ca precipitat galben prin tratarea sării de Pb(II) solubile, cu cromat alcalin.Se foloseşte în pictura cu ulei, sub numele de galben de crom.

Carbonatul de plumb $PbCO_3$ se obţine trecînd CO_2 prin soluţie de acetat de plumb sau prin tratare cu carbonat de amoniu:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2 = PbCO_3 + 2CH_3COOH$$

Mai important decît acesta este carbonatul bazic de plumb ceruza, sau albul de plumb - $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ -, obţinut prin ac-

ţiunea simultană a vaporilor de CH_3COOH, H_2O şi CO_2 asupra plumbului în foi, care se introduc în vase închise. Este pulbere albă amorfă, care ca vopsea are bună putere de acoperire, însă este toxică şi se înnegreşte cu urmele de H_2S din aer.

Acetatul de plumb $Pb(CH_3COO)_2$ se obţine tratînd PbO cu CH_3COOH. Dacă se lucrează cu cantitate mai mare de PbO decît cea stoechiometrică se obţin acetaţi bazici de forma: $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ sau $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$, folosiţi în medicină sub denumirea de apă de plumb.

Combinaţiile plumbului tetravalent

Bioxidul de plumb PbO_2 se obţine prin oxidarea sării de Pb(II) cu clor, clorură de var sau electrolitic (oxidare anodică):

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Este pulbere cafenie-închis, insolubilă în apă. Prin încălzire se descompune în PbO şi oxigen, fiind folosit ca oxidant. Cu H_2SO_4 concentrat degajă oxigen:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + 1/2\ O_2$$

Cu acid clorhidric pune în libertate clor:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Frecat cu substanţe uşor inflamabile, ca sulf sau fosfor, le aprinde. Pe această însuşire se bazează folosirea PbO_2 ca şi a Ca_2PbO_4 în industria chibriturilor. Prin topire cu hidroxizi alcalini se formează hidroxoplumbaţi:

$$PbO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Pb(OH)_6]$$

Miniul Pb_3O_4 sau ortoplumbatul de plumb $Pb_2[PbO_4]$ se obţine încălzind PbO în aer:

$$3PbO + 1/2\ O_2 = Pb_3O_4$$

Este pulbere roşie, insolubilă în apă şi solvenţi organici: peste 585°C se descompune:

$$Pb_3O_4 = 3PbO + 1/2\ O_2$$

Reacţionează cu HNO_3 diluat:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Miniul e folosit ca pigment în vopselele cu ulei, la glazuri, emailuri, în metalurgie.

Capitolul 26

GRUPA A IV-a SECUNDARA

Din această grupă fac parte: titanul, zirconiul, hafniul şi toriul. Ca şi cele din grupa a III-a secundară, sînt elemente de trecere. Atomii au stratul exterior şi penultim incomplet.

Valenţa maximă este 4 (tabela 27), deoarece, afară de cei 2 electroni, mai pot ceda încă 2 din stratul penultim incomplet. Cînd manifestă această valenţă, au configuraţia gazelor rare precedente lor (Ar, Kr, Rn). Uneori manifestă şi

Tabela 27

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Repartiţia electronilor							Valenţa
						K	L	M	N	O	P	Q	
22	Titan	Ti	47,90	4,49	1670	2	8	10	2				2;3;4
40	Zirconiu	Zr	91,22	6,53	1857	2	8	18	10	2			2;3;4
72	Hafniu	Hf	178,50	13,31	2200	2	8	18	32	10	2		2;3;4
90	Toriu	Th	232,04	11,71	1800	2	8	18	32	18	10	2	2;3;4

valenţele doi şi trei. În valenţa inferioară predomină caracterul metalic, pe cînd în cele superioare, cel nemetalic. Stabilitatea compuşilor cu valenţă inferioară scade o dată cu creşterea masei atomice. Astfel, compuşii titanului bi- şi trivalent, deşi instabili, sînt cunoscuţi; la Zr şi Hf existenţa lor este nesigură, iar Th în compuşi este tetravalent.

Caracterul metalic este mai pronunţat decît la elementele din grupa a IV-a principală, crescînd o dată cu Z. Astfel, hidroxidul de titan este amfoter, la hidroxizii de Zr

şi Hf predomină caracterul bazic, iar hidroxidul de Th este numai bazic. Bazicitatea creşte o dată cu Z. În comportările chimice ele se aseamănă cu cele din grupa a III-a secundară şi a IV-a principală. Cu oxigenul formează compuşi solizi, greu solubili, la care caracterul bazic se accentuează o dată cu creşterea masei atomice. Astfel, TiO_2 are caracter mai mult acid, iar ThO_2 are caracter net bazic.

În stare liberă au aspectul metalelor. La temperatura obişnuită nu sînt reactive; la temperaturi ridicate se combină cu: halogenii, oxigenul, sulful, azotul şi carbonul. Sînt stabile faţă de apă şi aer; nu sînt atacate de acizi, cu excepţia titanului. Toate se obţin prin reducerea tetracloru - rii sau prin disocierea termică a tetraiodurii.

1. TITANUL

Se găseşte în natură în mineralele: ilmenit $FeTiO_3$, sfen $CaTiO_3 \cdot SiO_2$ şi rutil TiO_2.

Preparare. Obţinerea titanului este anevoioasă, deoarece are afinitate nu numai pentru reducători, ca aluminiu, carbon, ci chiar pentru gaze inerte, ca azot. Se poate obţine prin reducerea $TiCl_4$ cu magneziu sau a TiO_2 cu hidrură de calciu:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

$$TiO_2 + CaH_2 = Ti + Ca(OH)_2$$

Pur se obţine prin electroliza $TiCl_4$ topite sau prin disocierea termică a TiJ_4. Pentru scopuri tehnice se fabrică ferotitanul, prin reducerea cu cocs a minereurilor de Ti în prezenţa fierului.

Proprietăţi. În stare compactă este alb-cenuşiu, dur şi casant. La temperatura obişnuită este stabil la aer; încălzit arde în curent de oxigen, formînd TiO_2, cu degajare de căldură. Se combină cu carbonul la temperatură ridicată, for-

mînd carbura de titan TiC, precum şi cu siliciu, siliciuri de titan (Ti_2Si, $TiSi_2$). La 150°C reacţionează cu fluorul, iar la 300°C cu clorul. Sub formă de pulbere absoarbe cantităţi mari de hidrogen.

Întrebuinţări. Sub formă de ferotitan se foloseşte ca adaos oţelurilor speciale, pentru a le mări rezistenţa şi elasticitatea; pentru omogenizarea pieselor turnate din oţel, cînd se combină cu azotul şi oxigenul aflaţi în oţelul topit, formînd TiO_2 şi Ti_3N_4, care plutesc în zgura ce poate fi separată, împiedicînd astfel rămînerea acestor gaze sub formă de bule la solidificarea oţelului, astfel că piesa turnată este omogenă şi nu conţine goluri. Titanul în stare poroasă şi carbura se folosesc ca masă de contact în industria chimică. Carbura se foloseşte ca abraziv şi la fabricarea aliajelor pentru cuţite de strung. Titanul de mare puritate, formează aliaje rezistente la coroziune şi mai uşoare ca oţelurile speciale, care se folosesc în industria chimică, în motoare cu reacţie, la construcţia avioanelor şi automobilelor.

Compuşii titanului

Bioxidul de titan TiO_2 (rutilul). Se obţine prin arderea Ti în aer. Se dizolvă în H_2SO_4 concentrat la fierbere, cu care formează $Ti(SO_4)_2$, care hidrolizează, trecînd în sulfat de titanil:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons (TiO)SO_4 + H_2SO_4$$

Bioxidul de titan intră în compoziţia emailurilor, glazurilor, a sticlei rezistente la foc, în vopsitorie, ca alb de titan.

Tetraclorura de titan $TiCl_4$ se obţine trecînd clor peste titan, carbură, sau amestecul de TiO_2 şi cărbune:

$$Ti + 2Cl_2 = TiCl_4;$$

$$TiC + 2Cl_2 = TiCl_4 + C;$$

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$$

Este lichid incolor, cu miros înţepător, fumegă în aer umed datorită hidrolizei:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

De aceea este folosită drept fumigen pentru camuflaj.

Triclorura de titan $TiCl_3$ se obţine prin reducerea $TiCl_4$ cu hidrogen la 700°C:

$$2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$$

Este folosită ca reducător.

2. ZIRCONIUL

Este răspîndit pe tot globul, însă în cantităţi mici, sub formă de $ZrSiO_4$ (zircon) sau ZrO_2 (badeleit).

Preparare. În stare pură se obţine prin reducerea $ZrCl_4$ cu magneziu; foarte pur prin disocierea termică a ZrJ_4.

Proprietăţi. Este lucios şi dur. În aer arde numai în formă de pulbere sau de fire subţiri, degajînd cantitate mare de căldură. Apa, acizii şi alcaliile în soluţie nu atacă Zr metalic. Se dizolvă în alcalii topite, în apă regală sau soluţie de HF şi H_2SO_4 60%, la cald. La 1 000°C reacţionează cu azotul şi carbonul, dînd ZrN şi ZrC, substanţe cu reactivitate chimică mică.

Întrebuinţări. Ca ferozirconiu este folosit în metalurgie pentru îndepărtarea N_2 sau O_2 din topiturile oţelurilor speciale. Oţelurile cu Zr servesc la fabricarea plăcilor blindate.

Bioxidul de zirconiu ZrO_2 se obţine pur prin topirea silicatului cu NaOH, dizolvarea topiturii în apă, iar prin filtrare ZrO_2 rămîne ca pulbere albă, dură, care se dizolvă relativ uşor în acizii sulfuric şi azotic, dînd săruri. După calcinare devine insolubil în baze şi acizi, cu excepţia HF.

Datorită inerţiei chimice mari şi punctului de topire ridicat (3 000°C), este folosit în amestec cu MgO ca material refractar, pentru confecţionarea de creuzete speciale; de asemenea, la fabricarea sticlei fuzibile.

Prin topirea ZrO_2 cu diverşi oxizi se obţin zirconaţi de forma: Ca_2ZrO_4 sau $CaZrO_3$, săruri ale acidului ortozirconic $Zr(OH)_4$, respectiv metazirconic H_2ZrO_3. Tetraclorura de zirconiu se obţine la fel ca cea de titan, cu aceleaşi proprietăţi.

3. HAFNIUL

Însoţeşte Zr, în toate mineralele sale. Faptul că el a fost descoperit mai tîrziu se explică prin marea asemănare a proprietăţilor chimice ale celor două elemente, asemănare neîntîlnită la nici o altă pereche de elemente, în afară de unele din pămînturile rare. În afară de proprietăţi chimice, mai coincid în mare măsură punctele de topire şi solubilităţile compuşilor celor două elemente.

Metoda folosită pentru separarea Hf de Zr se baza pe diferenţa de solubilitate foarte mică a unor compuşi ai acestor două elemente. Recent se separă cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Dintre compuşii hafniului se cunosc: HfO_2; $HfCl_4$; $Hf(SO_4)_2$.

4. TORIUL

Numele îi vine de la o zeitate a mitologiei nordice. Se găseşte în monazit, ce poate conţine 1-18% ThO_2. De asemenea, unele minerale ale pămînturilor rare conţin toriu.

Toriul se obţine prin reducerea $ThCl_4$ cu sodiu; iar foarte pur prin disocierea termică a ThJ_4. Toriul este alb-cenuşiu,

lucios şi ductil. În formă de pulbere arde în oxigen cu degajare mare de căldură, formînd ThO_2. Nu se dizolvă în acizi diluaţi şi hidroxizi alcalini. Acidul clorhidric concentrat îl atacă:

$$Th + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2$$

La temperatură ridicată reacţionează cu Cl, S şi N:

$$Th + 2Cl_2 = ThCl_4$$

$$Th + 2S = ThS_2$$

$$3Th + 2N_2 = Th_3N_4$$

Bioxidul de toriu ThO_2 se prepară analog şi are proprietăţi asemănătoare cu ZrO_2.

Hidroxidul de toriu $Th(OH)_4$ se obţine din soluţiile sărurilor de toriu şi hidroxizi alcalini:

$$Th(SO_4)_2 + 4NaOH = Th(OH)_4 + 2Na_2SO_4$$

Are caracter bazic:

$$Th(OH)_4 + 4HCl = ThCl_4 + 4H_2O$$

$$Th(OH)_4 + 2CO_2 = Th(CO_3)_2 + 2H_2O$$

Ceilalţi compuşi (clorura, azotatul, sulfatul) au proprietăţi asemănătoare cu sărurile corespunzătoare de zirconiu.

Capitolul 27

GRUPA A V-a PRINCIPALĂ

Din această grupă mai face parte bismutul (metal), în afară de celelalte nemetale şi semimetale studiate.

1. BISMUTUL

Este puţin răspîndit, mineralul principal fiind Bi_2S_3; mai rar se găseşte ca oxid.

Preparare. Prin prăjirea Bi_2S_3 la aer se obţine oxidul:

$$Bi_2S_3 + 9/2\ O_2 = Bi_2O_3 + 3SO_2$$

care se reduce cu cărbune sau oxid de carbon:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

$$Bi_2O_3 + 3CO = 2Bi + 3CO_2$$

Astfel obţinut este impur şi se purifică prin topire oxidantă. Pur se obţine electrolitic.

Proprietăţi. Este alb, lucios, cu nuanţă roşiatică, casant, putînd fi uşor pulverizat. Este stabil în aer, dar încălzit la roşu arde cu flacără albăstruie, formînd Bi_2O_3. Reacţionează de asemenea la cald cu halogenii şi sulful, formînd $BiCl_3$ şi Bi_2S_3. Bismutul se dizolvă numai la cald în acizi oxidanţi (HNO_3; H_2SO_4) concentraţi.

Aliajele bismutului cu Sn, Pb, Cd, Hg sînt remarcabile prin punctele de topire foarte coborîte. Astfel, aliajul Lipowitz (50% Bi, 26,7% Pb, 13,3% Sn, 10% Cd) se topeşte la 70°C.

Întrebuinţări. Bismutul metalic are întrebuinţări restrînse. Aliajele lui cu puncte de topire joase se folosesc ca siguranţe în electrotehnică, la semnalizatoare etc. Mai întrebuinţaţi sînt compuşii lui în medicină.

Combinaţiile bismutului

Bismutul în compuşii săi formează ioni Bi^{3+} incolori, În cazuri foarte rare poate fi pentavalent. Sărurile trivalente hidrolizează cu apa, formînd săruri bazice insolubile(săruri de bismutil), cu formula generală BiO-X.

Hidrogenul bismutat BiH_3 este gaz incolor mai nestabil decît SbH_3 şi se obţine amestecat cu foarte mult hidrogen, prin dizolvarea în HCl a aliajului de bismut cu magneziu.

Trioxidul de bismut Bi_2O_3 se obţine prin arderea bismutului în aer sau prin calcinarea carbonatului sau azotatului:

$$2Bi(NO_3)_3 = Bi_2O_3 + 6NO + 9/2\ O_2$$

Este o pulbere galbenă, insolubilă în apă şi hidroxizi, dar solubilă în acizi minerali, formînd săruri.

Hidroxidul de bismut $Bi(OH)_3$ se obţine din sărurile solubile de bismut cu hidroxizi, sub formă de precipitat alb, floconos, coloid. Este insolubil în alcalii, dar solubil în acizi. Aceasta arată caracterul net metalic al Bi, spre deosebire de antimoniu.

Clorura de bismut $BiCl_3$ se obţine prin arderea Bi în clor sau prin dizolvarea Bi_2O_3 în HCl. Este cristalină, albă, delicvescentă. Cu apă puţină formează un hidrat ($BiCl_3 \cdot H_2O$), iar cu apă multă formează oxiclorura de bismut :

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

La fel se comportă şi celelalte halogenuri.

Azotatul de bismut $Bi(NO_3)_3$ se obţine prin dizolvarea bismutului în acid azotic. Din soluţiile apoase se separă prin evaporare cristale mari, incolore de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Cu apă

caldă hidrolizează, formînd $BiONO_3$, folosit în medicină şi cosmetică.

Sulfura de bismut Bi_2S_3 se obţine trecînd H_2S prin soluţia acidulată de sare de bismut. Este amorfă, brună şi cu timpul trece în modificaţia cristalină, cenuşie-neagră, identică cu bismutina.

Capitolul 28

GRUPA A V-a SECUNDARĂ

Din această grupă fac parte V, Nb, Ta şi Pa (radioactiv). Avînd în stratul exterior 2 electroni sau unul (Nb), se deosebesc de cele din grupa principală, prin proprietăţi metalice predominante şi absenţa compuşilor cu hidrogenul. Valenţa maximă este 5, însă formează compuşi şi în stări de valenţă inferioară (tabela 28); această tendinţă scade de la V

Tabela 28

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Repartiţia electronilor							Valenţa
						K	L	M	N	O	P	Q	
23	Vanadiu	V	50,94	5,98	1715	2	8	11	2				2;3;4;5
41	Niobiu	Nb	92,91	8,58	2470	2	8	18	12	1			2;3;4;5
73	Tantal	Ta	180,95	16,69	3010	2	8	18	32	11	2		2;3;4;5
91	Protactiniu	Pa	231	15,37	-	2	8	18	32	18	11	2	2;3;4;5

la Ta. Stabilitatea compuşilor de valenţă inferioară scade cu Z, invers ca la elementele grupei principale, unde creşte. Starea de valenţă maximă este cea mai stabilă doar în cazul oxizilor şi al sărurilor (vanadaţi, niobaţi, tantalaţi). Oxizii inferiori au caracter bazic. Aceste metale se caracterizează prin puncte de topire ridicate. În stare liberă V, Nb, Ta sînt albe-cenuşii, cristalizate în sistem cubic, foarte rezistente faţă de agenţi chimici. Pot absorbi mari cantităţi de hidrogen, pe care-l cedează la temperatură ridicată.

1. VANADIUL

Deşi relativ răspîndit în scoarţa pămîntului, nu apare decît rareori în zăcăminte mari. Mineralele mai importante sînt: patronita V_2S_5 şi vanadinita $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$.

Preparare. Vanadiul se obţine aluminotermic, din V_2O_5, obţinut prin oxidarea V_2S_5:

$$V_2S_5 + 15/2\ O_2 = V_2O_5 + 5SO_2$$
$$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3$$

Industrial se fabrică mai mult ferovanadiul, prin reducerea minereului de vanadiu cu ferosiliciu. Vanadiul de mare puritate se obţine prin disocierea termică a VJ_5.

Proprietăţi. Este dur, cu aspectul oţelului, cu punct de topire mare, se poate prelucra bine, nu este atacat de aer, apă, alcalii, dar îl atacă HF, HNO_3 şi apa regală. Sub formă de pulbere arde în oxigen, formînd V_2O_5. Prin topire cu siliciu formează **siliciuri** (V_2Si şi VSi_2). Cu carbonul formează la temperatură mare carburi (V_2C şi VC), care au duritate mai mare de 9.

Vanadiul este folosit la obţinerea oţelului cu vanadiu, care se distinge prin rezistenţă mecanică mare, elasticitate şi insensibilitate la şocuri; se utilizează la motoarele de aviaţie şi automobile, la aparate care folosesc temperatură şi presiune mare.

Compuşii vanadiului

Vanadiul formează 4 oxizi: monoxidul VO negru, bazic; trioxidul V_2O_3 negru, slab bazic; bioxidul VO_2 albastru, amfoter şi pentoxidul V_2O_5 portocaliu, acid.

Monoxidul VO se obţine prin reducerea V_2O_5 cu hidrogen la 1 700°C:

$$V_2O_5 + 3H_2 = 2VO + 3H_2O$$

Cu acizii, acest oxid formează săruri bivalente:

$$VO + H_2SO_4 = VSO_4 + H_2O$$

care cu hidroxizii alcalini precipită hidroxidul de culoare brună:

$$VSO_4 + 2NaOH = V(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Trioxidul V_2O_3 se obţine prin reducerea V_2O_5 cu hidrogen sau C la temperatură mai joasă decît monoxidul:

$$V_2O_5 + 2C = V_2O_3 + 2CO$$

Cu acizii, acesta formează săruri trivalente:

$$V_2O_3 + 3H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

care cu hidroxizii alcalini precipită hidroxidul de culoare verde:

$$V_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2V(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

Bioxidul VO_2 se obţine prin reducerea blîndă a V_2O_5 prin topire cu acid oxalic:

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

El se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de vanadiţi:

$$VO_2 + 2NaOH = Na_2VO_3 + H_2O$$

Pentoxidul V_2O_5 se obţine prin încălzirea metalului sau a celorlalţi oxizi în prezenţa aerului. Mai uşor se obţine prin calcinarea metavanadatului de amoniu:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

sau prin hidroliza triclorurii de vanadil:

$$2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$$

Este portocaliu, foarte toxic; este cel mai stabil dintre oxizii vanadiului. Se dizolvă puţin în apă, soluţia avînd reacţie acidă, ce conţine acid vanadic care n-a fost izolat în stare liberă:

$$V_2O_5 + 3H_2O = 2H_3VO_4$$

Pentoxidul se dizolvă în hidroxizi alcalini, formînd vanadaţi. Se mai cunosc şi sărurile altor acizi ipotetici ai vanadiului, care se pot deduce teoretic prin deshidratarea progresivă a acidului vanadic:

$2H_3VO_4 = H_2O + H_4V_2O_7$ (acid pirovanadic); $H_4V_2O_7 = H_2O + 2HVO_3$ (acid metavanadic). Vanadaţii (Na_3VO_4), pirovanadaţii ($Na_4V_2O_7$) şi metavanadaţii ($NaVO_3$) se pot obţine prin topirea V_2O_5 cu oxizi metalici în cantităţi determinate:

$$V_2O_5 + 3Na_2O = 2Na_3VO_4$$

Vanadaţii ca şi V_2O_5 se folosesc drept catalizatori în unele reacţii de oxidare.

2. NIOBIUL

Se întîlneşte rar în natură, ca metaniobat feros $Fe(NbO_3)_2$. Se prepară industrial prin tratarea carburii de niobiu cu oxizi de niobiu, la 2 000°C, în vid înaintat. Niobiul este cenuşiu, prin încălzire la 900°C se transformă în Nb_2O_5, foarte rezistent faţă de agenţii chimici; este atacat numai de HF, HNO_3 şi hidroxizii alcalini topiţi. Acizii oxidanţi îl pasivizează.

Se întrebuinţează la obţinerea unor aliaje. Oţelul cu Nb este folosit pentru carcase şi se pretează bine la sudură electrică.

Combinaţiile cele mai stabile sînt cele pentavalente, în special Nb_2O_5, ce se obţine prin calcinarea Nb_2S_5 sau prin

deshidratarea hidratului $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ (aşa-numitul acid niobic). El este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi şi hidroxizi. Prin topire cu hidroxizi sau carbonaţi se obţin ortoniobaţi Na_3NbO_4, pironiobaţi $Na_4Nb_2O_7$ şi metaniobaţi $NaNbO_3$. Se cunosc de asemenea $NbOCl_3$, NbF_5 şi $NbCl_5$.

3. TANTALUL

Se întîlneşte de asemenea rar în natură, ca tantalat de fier $Fe(TaO_3)_2$. Se prepară prin reducerea fluotantalatului de potasiu cu sodiu:

$$K_2[TaF_5] + 3Na = Ta + 3NaF + 2KF$$

urmată de purificare prin încălzire la vid în cuptor electric. Foarte pur se obţine prin disocierea termică a $TaCl_5$ şi depunere pe filament.

Tantalul se aseamănă foarte mult în proprietăţi cu niobiul. Este dur, maleabil, cu punct de topire ridicat şi rezistent faţă de agenţii chimici. Este atacat numai de HF şi de hidroxizi alcalini topiţi. În stare divizată reacţionează cu clorul, oxigenul, carbonul etc. Datorită rezistenţei sale chimice şi proprietăţilor mecanice, se foloseşte la confecţionarea diferitelor instalaţii din industria chimică. Fiind mai ieftin şi mai rezistent decît platina, o înlocuieşte în diferite domenii; astfel, în chirurgie, pentru fixarea oaselor fracturate, prezentînd avantajul că nu irită ţesutul viu. Aliajele lui cu carbonul au duritate mare şi se folosesc la confecţionarea cuţitelor de strung şi a burghielor.

Capitolul 29

GRUPA A VI-a PRINCIPALĂ

Grupa a VI-a **principală** cuprinde O, S, Se, Te, nemetale, şi Po, metal.

POLONIUL

Este primul element radioactiv descoperit de soţii Pierre Curie, în anul 1898, în minereul de pehblendă. Poloniul este conţinut în pehblendă în cantitate mai mică decît radiul(circa 1/5 000 faţă de Ra). Prin comportarea lui chimică se aseamănă cu Te, dar este mai electropozitiv decît acesta. Poloniul poate exista în soluţie apoasă sub formă de cation şi se depune pe catod la trecerea curentului electric. Formează cu hidrogenul o hidrură PoH_2 foarte volatilă şi puţin stabilă. Pînă în prezent nu s-a obţinut poloniu în cantităţi prea mari şi de aceea nu s-au putut prepara nici sărurile respective în cantităţi apreciabile.

Capitolul 30

GRUPA A VI-a SECUNDARĂ

Din această grupă fac parte Cr, Mo, W şi U. Atomii acestor elemente pot ceda atît cei 2 electroni s, cît şi cei 4 electroni d şi funcţionează cu valenţe de la 2^+ la 6^+. În compuşii cu valenţă inferioară (II-III) predomină caracterul metalic, formînd combinaţii ionice, pe cînd în cei cu valenţă superioară (VI), cel nemetalic şi formează compuşi covalenţi. Tendinţa de a forma compuşi cu valenţe inferioare, unde se întîlnesc cationi Me^{3+}, precum şi stabilitatea lor scad de la Cr la U. Astfel, cationul Cr^{3+} este foarte stabil, în timp ce Mo^{3+} şi W^{3+} sînt puţin stabili, hidrolizează uşor şi au caracter reducător. Aceste proprietăţi sînt şi mai accentuate la U^{3+}. În acelaşi timp, cationul U^{4+} tinde să formeze cationul complex uranil $[UO_2]^{2+}$.

În general, proprietăţile Mo şi W sînt foarte asemănătoare (depărtîndu-se oarecum de Cr şi U), proprietate întîlnită şi la Nb şi Ta, precum şi la Zr şi Hf.

Sînt metale grele, cu duritate mare, care scade de la Cr la U. Au puncte de topire ridicate, care cresc de la Cr la W şi scad la U (tabela 29), din cauza reţelei cristaline diferite. Cu oxigenul formează mai mulţi oxizi, dintre care caracteristici sînt cei cu valenţă maximă de forma $Me^{VI}O_3$. Sînt anhidride ale acizilor de tipul H_2MeO_4. În seria H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2WO_4, H_2UO_4 caracterul acid scade de la Cr la U. Astfel, H_2CrO_4 are caracter acid, iar H_2UO_4 sau $UO_2(OH)_2$ este amfoter şi formează cu acizii săruri de uranil. Hidroxizii lor au caracter mai accentuat bazic cu cît elementele au grade inferioare de oxidare. Astfel, $Cr(OH)_3$ este amfoter, iar hidroxidul uranilului (IV) este bazic. La temperatură ridicată, Cr, Mo, W se combină cu halogenii P, S, C, Si şi B.

Tabela 29

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Greut. specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Repartiția electronilor K	L	M	N	O	P	Q	Valența
24	Crom	Cr	52,0	7,2	1830	2300	2	8	13	1				2; 3; 4; 5; 6
42	Molibden	Mo	95,94	10,2	2630	4800	2	8	18	13	1			2; 3; 4; 5; 6
74	Wolfram	W	183,85	19,2	3400	5700	2	8	18	32	12	2		2; 3; 4; 5; 6
92	Uraniu	U	283,03	19,0	1130	3500	2	8	18	32	21	9	2	2; 3; 4 5; 6

Cu CO formează hexacarbonili ($Me(CO)_6$), cristale incolore, insolubile în apă, solubile în benzen.

Caracteristica acestor elemente este de a forma săruri de poliacizi şi complecşi. Astfel, prin unirea unui echivalent de oxid bazic cu mai mulţi echivalenţi de oxid acid se obţin policromaţi, polimolibdaţi şi poliwolframaţi de tipul $Me^{I}_2O \cdot nMe^{VI}O_3$. Această proprietate este caracteristică la Mo şi W şi este mică la U, care formează numai diuranaţi de tipul $Me^{I}_2U_2O_7$.

Datorită proprietăţilor lor, Cr, Mo şi W sînt folosiţi la obţinerea oţelurilor cu calităţi mecanice şi anticorosive superioare.

1. CROMUL

Se găseşte în natură sub formă de cromit $FeO \cdot Cr_2O_3$ şi de crocoită $PbCrO_4$.

Preparare. Obţinerea cromului pur se realizează prin topirea oxidantă a cromitului, cu Na_2CO_3, în prezenţa aerului. Pentru a evita topirea materialului se adaugă şi $CaCO_3$. Se formează astfel Na_2CrO_4 şi Fe_2O_3. Se tratează topitura cu apă fierbinte, în autoclavă, sub presiune şi agitare, cînd Na_2CrO_4 se dizolvă. Se filtrează soluţia de Na_2CrO_4, se concentrează, se tratează cu H_2SO_4, cînd cromatul trece în bicromat. Se îndepărtează prin filtrare Na_2SO_4 depus, iar prin

concentrarea soluţiei se obţine $Na_2Cr_2O_7$. Prin topirea acestuia cu sulf se obţine Cr_2O_3. Tratînd cu apă masa obţinută (Cr_2O_3 + Na_2SO_4), sulfatul trece în soluţie şi rămîne Cr_2O_3 pur, sub formă de pulbere verde, din care se obţine cromul, prin reducere cu Al, şi nu cu cărbune, întrucît s-ar forma carbură:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

Industrial se fabrică ferocromul prin reducerea cromitului cu cărbune în cuptor electric:

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

Proprietăţi. Alb cenuşiu, lucios, dur şi casant, cu punct de topire ridicat. Rezistent la agenţii atmosferici şi la oxidare chiar la temperaturi ridicate. Astfel, în oxigen nu arde, decît peste 2 000°C. Se combină direct la cald cu halogenii, S, N, C, Si şi unele metale. Este atacat de HCl şi H_2SO_4 diluaţi, însă devine pasiv faţă de HNO_3 concentrat, datorită formării unui strat de oxid protector. În stare fin divizată este mult mai activ. Cromul se poate lustrui, obţinîndu-se o suprafaţă strălucitoare.

Întrebuinţări. În cantităţi mari, se foloseşte sub formă de ferocrom, la obţinerea oţelurilor speciale. Oţelul cu 1-2% Cr are duritate şi rezistenţă mecanică mare şi serveşte la confecţionarea sculelor, a ţevilor armelor de foc. Cînd conţinutul de crom este de 12% se obţine oţel inoxidabil. Oţelurile cu 18% Cr şi 8% Ni, cunoscute sub numele V_2A şi V_4A, au rezistenţă mare faţă de acizi. Cromul se mai foloseşte la acoperirea electrolitică a altor metale (cromare), făcîndu-le rezistente faţă de agenţii chimici şi atmosferici şi în acelaşi timp atrăgătoare ca aspect. Uneori, în compoziţia oţelurilor cu crom se mai adaugă şi un al treilea metal, ca: Ni, Mo, W, obţinîndu-se oţeluri rezistente la coroziune.

Combinaţiile cromului

Cromul formează compuşi în care este bi-, tri- şi hexavalent. În compuşii bivalenţi, ca şi în cei trivalenţi, cromul funcţionează drept cation, manifestînd proprietăţi metalice, în timp ce în cei hexavalenţi derivă de la anionul cromic CrO_4^{2-} sau bicromic $Cr_2O_7^{2-}$.

Combinaţiile bivalente se obţin prin reducerea sărurilor cromului (III) pe cale electrochimică sau chimică cu Zn în soluţie acidă.

Sărurile Cr^{2+} sînt colorate în albastru-azur şi se aseamănă cu cele ale Fe^{2+}. Astfel, precipită cu $(NH_4)_2S$ şi NH_4OH, iar sulfaţii lor sînt izomorfi.

Spre deosebire de sărurile Fe^{2+}, care sînt stabile, deci mai greu oxidabile, sărurile Cr^{2+} sînt mai puţin stabile, deci au caracter reducător mai accentuat. Soluţiile lor se manipulează în absenţa aerului, în atmosferă de gaz inert. Formează săruri bazice colorate de la alb la albastru, amine şi tiocianaţi complecşi nestabili şi cianuri complexe stabile. Se cunosc: CrF_2 verde; $CrCl_2$ incoloră; $CrBr_2$ galbenă; CrJ_2 roşie; $CrCl_2 \cdot 6H_2O$; $CrSO_4 \cdot 7H_2O$; CrS şi altele.

Combinaţiile cromului trivalent. Aceşti compuşi, în care se întîlnesc atît cationul Cr^{3+} cît şi anionul $[Cr(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, derivă de la Cr_2O_3, sînt stabile, solubile în apă, exceptînd oxidul, hidroxidul, clorura, fosfatul. Ionul Cr^{3+} are tendinţă accentuată de a forma complecşi, din care cauză în soluţii apoase se găseşte hidratat cu $6H_2O$, formînd cationul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Culoarea sărurilor Cr^{3+} este albastră, violetă sau verde. Cele normale sînt violete şi conţin cationul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, cele verzi conţin crom într-un anion sau într-un cation asociat cu ion electronegativ, de exemplu $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ Cl^- \cdot 2H_2O$. Sărurile violete sînt stabile la rece, mai solubile şi uşor cristalizabile decît cele verzi.

Oxidul de crom (III) Cr_2O_3 se poate obţine prin: calcinarea $Cr(OH)_3$, a $(NH_4)_2Cr_2O_7$ sau reducerea $K_2Cr_2O_7$ cu sulf:

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Este pulbere verde, dură, greu fuzibilă, insolubilă în apă, acizi, baze. Se solubilizează prin topire alcalină sau cu $K_2S_2O_7$:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + 3NaNO_2$$
$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Prin topire cu oxizii altor metale formează cromiţi de tipul $Me^{II}Cr_2O_4$.

Se foloseşte ca pigment verde în industria sticlei, porţelanului, cernelurilor.

Hidroxidul de crom $Cr(OH)_3$ se obţine ca precipitat albastru-verzui tratînd soluţia de sare de crom (III) cu hidroxizi alcalini sau de amoniu. Este insolubil în apă şi are caracter amfoter. În mediu acid formează sărurile cromului (III), iar în mediu bazic cromiţi, coloraţi în verde:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$$

Cromiţii izolaţi din soluţii puternic alcaline ale $Cr(OH)_3$ sînt hidroxosăruri, de tipul $Me^{I}[Cr(OH)_4]$ şi $Me^{I}_3[Cr(OH)_6]$, asemănători aluminaţilor, dar mult mai puţin stabili.

Clorura de crom (III) $CrCl_3$ se obţine anhidră trecînd clor peste crom încălzit sau peste amestec de Cr_2O_3 şi cărbune:

$$Cr + 3/2\ Cl_2 = CrCl_3$$
$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$

Se prezintă ca cristale roşii-violete, insolubile în apă la rece, dar prin fierbere şi în prezenţă de $CrCl_2$ se dizolvă uşor, cu degajare mare de căldură. Din această soluţie, în anumite condiţii, se pot separa cristale verzi pînă la violet. Se admite că toate moleculele de apă sau o parte din ele sînt legate coordinativ de atomul de crom: $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl\cdot 2H_2O$ (verde-închis); $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2\cdot H_2O$ (verde-deschis); $\left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3$ (violet). Stabilitatea cea mai mare o are ultimul.

Clorura de crom se dizolvă în NH_3:

$$CrCl_3 + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

Sulfatul de crom (III) $Cr_2(SO_4)_3$ anhidru este roz, solubil în apă și acizi numai în prezența unor cantități de reducător. Din soluție apoasă se separă sub forma: $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (violet). Prin fierberea soluției violete se pot separa cristalohidrați cu mai puțini moli de apă de cristalizare, colorați în verde $[Cr_2(H_2O)_6](SO_4)_3$.

Sulfatul de crom formează cu sulfații alcalini alauni. Astfel, alaunul de crom $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, albastru-violet, folosit la tăbăcitul pieilor și în industria textilă ca mordant.

Combinațiile cromului hexavalent. În acești compuși cromul este sub forma anionului cromic CrO_4^{2-} sau bicromic $Cr_2O_7^{2-}$. Se obțin prin oxidarea sărurilor cromului (III) în soluții alcaline cu oxidanți (H_2O_2, Cl_2, Na_2O_2 etc.).

Trioxidul de crom CrO_3 (anhidrida cromică) se obține sub formă de cristale roșii la tratarea soluțiilor saturate de cromați sau bicromați alcalini cu H_2SO_4 concentrat:

$$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

În apă este ușor solubil; soluția colorată în galben-portocaliu are caracter acid datorită H_2CrO_4 în echilibru cu $H_2Cr_2O_7$, cunoscuți numai în soluții apoase sau sub formă de săruri:

$$2H_2CrO_4 \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Trioxidul de crom este oxidant puternic, întrucît încălzit la 250°C se descompune în:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3/2\ O_2$$

Cromații și bicromații. Cromații au formula generală $Me^{I}_2CrO_4$. Sînt galbeni, solubili în apă doar cei ai metalelor

alcaline, iar la cei ai metalelor alcalino-pământoase solubilitatea scade de la Mg la Ba.

Ionul CrO_4^{2-} trece la acidularea soluției în ion $Cr_2O_7^{2-}$, trecerea fiind însoțită de schimbarea culorii de la galben la portocaliu; la alcalinizarea soluțiilor de bicromați are loc reacția inversă:

$$2CrO_4^{2-} \underset{HO^-}{\overset{2H^+}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Cromatul de sodiu se poate obține prin:

a) topirea oxidantă a cromitului de fier cu Na_2CO_3 în prezența aerului:

$$2FeO \cdot Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 7/2\ O_2 = 4Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4CO_2;$$

b) oxidarea soluției de cromit de sodiu cu brom în prezența NaOH:

$$2NaCrO_2 + 3Br_2 + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O;$$

c) topirea Cr_2O_3 cu alcalii și clorat:

$$Cr_2O_3 + 4NaOH + NaClO_3 = 2Na_2CrO_4 + NaCl + 2H_2O$$

Cromatul de potasiu (cristale galbene) se obține la fel ca cel de sodiu.

Cromații metalelor alcaline hidrolizează în soluție apoasă, soluția lor având reacție alcalină:

$$CrO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCrO_4^- + HO^-$$

Prin acidulare cu H_2SO_4, soluția galbenă de cromat trece în bicromat roșu-portocaliu.

Cromații alcalini formează cu ionii: Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Bi^{3+} și Tl^+ precipitate insolubile, mai intens colorate decît anionul CrO_4^{2-}, proprietate folosită la identificarea acestor ioni.

Bicromatul de potasiu se obține sub formă de cristale roșii-portocalii, prin reacție de dublu schimb între $Na_2Cr_2O_7$ și

KCl sau K_2SO_4. Soluţiile de bicromat, contrar celor de cromaţi, dau reacţie acidă:

$$Cr_2O_7^{2-} + HOH \longrightarrow 2HCrO_4^{-} \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Bicromaţii prin încălzire se descompun:

$$2Na_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2Na_2CrO_4 + 3/2\ O_2,$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$

Cromaţii şi bicromaţii sînt oxidanţi puternici în mediu acid. Astfel, H_2S este oxidat la S, azotiţii la azotaţi, sulfiţii la sulfaţi, iodurile la iod, HCl la clor etc.:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S = 3S + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KJ = 3J_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Cromaţii de Ba, Pb, Zn se folosesc ca pigmenţi galbeni în industria coloranţilor şi lacurilor; bicromatul de amoniu sau potasiu se utilizează în tehnica fotografică la obţinerea de filme sau sticlă, în industria chimică şi pielărie. Compuşii Cr (VI) sînt cancerigeni.

2. MOLIBDENUL

Se găseşte în natură sub formă de MoS_2 (molibdenita) sau $PbMoO_4$ (wulfenita).

Preparare. Se obţine prin prăjirea sulfurii şi reducerea oxidului obţinut cu hidrogen la temperatură ridicată:

$$MoS_2 + 7/2\ O_2 = MoO_3 + 2SO_2$$
$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Se mai obţine prin topirea oxidantă a MoS_2 cu Na_2CO_3, cînd se formează Na_2MoO_4, care cu HCl trece în MoO_3 şi acesta se reduce cu hidrogen:

$$MoS_2 + Na_2CO_3 + 7/2\ O_2 = Na_2MoO_4 + CO_2 + 2SO_2$$
$$Na_2MoO_4 + 2HCl = MoO_3 + H_2O + 2NaCl$$
$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Molibdenul este obţinut sub formă de pulbere, apoi se transformă prin operaţii speciale în formă compactă.

Industrial se prepară feromolibdenul pornind tot de la MoO_3, prin reducere cu cărbune în prezenţă de fier.

Proprietăţi. Metal greu, alb-argintiu, dur, greu fuzibil. Poate fi forjat şi sudat. Stabil în aer, la rece; încălzit la roşu arde, dînd MoO_3 alb. Reacţionează cu fluorul la rece, cu clorul şi bromul la cald. Cu carbonul formează carburi dure. Molibdenul în pulbere cu CO formează $Mo(CO)_6$, cristalin. Acizii diluaţi nu îl atacă; HNO_3 şi H_2SO_4 concentraţi îl pasivizează. Alcaliile în prezenţa $KClO_3$, $NaNO_3$, Na_2O_2 transformă Mo în molibdaţi.

Molibdenul se foloseşte la obţinerea oţelurilor speciale, necesare în aeronautică, automobilistică, la confecţionarea ţevilor armelor de foc, la plăci de blindaj etc. În stare pură, la confecţionarea de anticatozi pentru raze X, la rezistenţe speciale, pirometre, termoelemente.

Combinaţiile molibdenului. Molibdenul funcţionează în compuşi cu valenţe de la 2^+ la 6^+, dintre care stabili sînt cei hexavalenţi. Astfel, dintre cei 4 oxizi: Mo_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5 şi MoO_3, cel din urmă este cel mai stabil.

Trioxidul (MoO_3) se obţine prin calcinarea molibdatului de amoniu:

$$(NH_4)_2MoO_4 = MoO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Se dizolvă în hidroxizi, formînd molibdaţi:

$$MoO_3 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + H_2O$$
$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$$

Soluţia de molibdat de amoniu acidulată cu HNO_3 se foloseşte pentru recunoaşterea şi dozarea H_3PO_4, cu care formează un precipitat galben de fosfomolibdat de amoniu $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$.

3. WOLFRAMUL

Se găseşte sub formă de wolframit $(Fe,Mn)WO_4$, scheelit $CaWO_4$ şi stolzit $PbWO_4$. Mai rar ca WO_3 (tungstită).

Preparare. Minereurile în prealabil îmbogăţite se topesc cu Na_2CO_3 în prezenţa aerului, cînd se obţine Na_2WO_4. Topitura se tratează cu apă, se filtrează, Na_2WO_4 trece în soluţie, iar prin acidulare precipită acid wolframic H_2WO_4 insolubil. Acesta prin calcinare trece în WO_3:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + 1/2\ O_2 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl$$

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O$$

Prin reducerea WO_3 cu hidrogen se obţine wolframul în pulbere. Prin operaţii speciale se transformă în metal compact.

Industrial se prepară fero-wolfram prin reducerea WO_3 cu cărbune, în prezenţa Fe.

Proprietăţi. Este alb-cenuşiu, lucios, foarte dur şi greu fuzibil. Poate fi sudat şi tras în fire subţiri. La temperatura obişnuită este stabil în aer. Se combină cu oxigenul numai la temperaturi ridicate, formînd WO_3. Faţă de acizi este pasiv. Se dizolvă numai în amestec de HF cu HNO_3 sau în topitură alcalină oxidantă:

$$W + Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = Na_2WO_4 + 3NaNO_2 + CO_2$$

Cu carbonul formează carburi (WC, W_2C) cu aspect metalic şi duritate mare, apropiată de a diamantului.

Întrebuinţări. Wolframul pur se foloseşte la confecţionarea filamentelor pentru lămpile cu incandescenţă; la fabricarea bobinajelor cuptoarelor electrice, redresoarelor de curent alternativ, anticatozilor tuburilor de raze X; sub formă de ferowolfram, la obţinerea oţelurilor rapide, care nu se decălesc la temperaturi înalte; din aceste oţeluri se fabrică scule pentru prelucrarea metalelor incandescente. Aliajele extradure, folosite în tehnica forajului, la confecţionarea sculelor de aşchiere, a filierelor, conţin 80-85% W, 5-10% Co şi 5-7% C.

Combinaţiile wolframului. Wolframul funcţionează cu valenţe de la 2^+ la 6^+. Stabile sînt cele hexavalente. Cele cu valenţe inferioare sînt puţin stabile şi au caracter reducător.

Wolframul formează cu oxigenul trei oxizi stabili: WO_2 brun, WO_3 galben şi W_2O_5 albastru. Cel mai important este WO_3.

Trioxidul de wolfram WO_3 se obţine prin arderea W în aer şi prin calcinarea wolframaţilor volatili, ca: $(NH_4)_2WO_4$; $HgWO_4$.

Este o pulbere cristalină, galbenă, insolubilă în apă şi acizi, excepînd HF; se dizolvă în hidroxizi sau carbonaţi alcalini, formînd wolframaţi, de tipul $Me^{I}_2WO_4$. Este deci anhidrida H_2WO_4, care se obţine din wolframaţi alcalini prin acidulare:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl$$

Halogenurile wolframului. Wolframul formează mai multe halogenuri, de natură covalentă. Se cunosc WF_6 gaz; WCl_6 şi WBr_6 cristalizate şi colorate în violet. Hidrolizează uşor, iar prin hidroliză avansată se obţine H_2WO_4. Se mai cunosc WF_5; WF_4; WF_2; WBr_5; WBr_2; WJ_4; WJ_2.

4. URANIUL

Principalele minereuri de uraniu sînt pehblenda, cu circa 80% $U_3O_8(UO_2 \cdot 2UO_3)$, şi carnotitul $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$.

Uraniul se obţine prin solubilizarea minereului cu HNO_3, cînd se formează azotatul de uranil, care prin tratare cu NH_3 trece în diuranat de amoniu. Acesta prin calcinare trece în UO_3, care e redus cu H_2 la UO_2 şi care cu HF trece în UF_4, iar apoi se reduce cu Mg sau Ca:

$$U_3O_8 + 8HNO_3 = 3UO_2(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO_2$$

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

$$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O$$

$$UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$$

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$$

Proprietăţi. Metal alb, greu, maleabil şi ductil; impurificat este casant. Arde în aer la uşoară încălzire şi formează U_3O_8. Se combină cu halogenii, formînd tetrahalogenurile respective UX_4. Se cunosc însă şi UF_6, UCl_5. Se dizolvă în hidracizi, formînd UX_4 şi hidrogen. Cu HNO_3 formează $UO_2(NO_3)_2$ şi degajă NO. Cu sulful formează US, US_2 şi US_3, iar cu azotul, azotura de uraniu U_3N_4. Cu carbonul formează carbură (UC_2), dură, cu punct de topire ridicat. Uraniul metalic şi carbura se folosesc drept catalizatori în sinteza NH_3; la obţinerea energiei nucleare, a radioizotopilor.

Uraniul formează compuşi, cu valenţe de la 2^+ la 6^+, stabili fiind cei tetra- şi hexavalenţi. Sînt coloraţi de la verde la portocaliu, fluorescenţi şi toxici. Compuşii cu valenţe inferioare sînt puţin stabili şi sînt reducători.

Trioxidul de uraniu UO_3 se obţine ca pulbere roşie-cărămizie, prin calcinarea uranatului de amoniu $(NH_4)_2U_2O_7$. Are caracter amfoter; cu acizii formează săruri de uranil ($UO_3 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$), iar cu bazele, diuranaţi ($2UO_3 + 2HO^- \longrightarrow U_2O_7^{2-} + H_2O$).

Cu oxizii bazici formează uranaţi ($UO_3 + Na_2O = Na_2UO_4$), iar prin încălzire puternică, UO_3 trece în U_3O_8.

Diuranaţii de formă $Na_2U_2O_7$ sînt analogi bicromaţilor şi se folosesc la colorarea porţelanului şi la obţinerea sticlei de uraniu cu fluorescenţă verde-gălbuie.

Dintre sărurile uranilice, cu formula generală UO_2X_2, unde X este radical acid monovalent, mai importante sînt: azotatul de uranil $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şi acetatul de uranil $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, care se obţin prin dizolvarea UO_3 în acizii respectivi şi evaporarea soluţiilor. Sînt galbene, solubile în apă, prezintă fluorescenţă verzuie în soluţii şi formează complecşi.

Capitolul 31

GRUPA A VII-a SECUNDARĂ

Din această grupă fac parte: Mn, Tc şi Re. Dat fiind că în stratul exterior au doi electroni (tabela 30), ei nu acceptă electroni şi,spre deosebire de halogeni, nu formează compuşi cu hidrogenul. Totuşi, compuşii lor oxigenaţi superiori seamănă oarecum cu compuşii respectivi ai halogenurilor.

Tabela 30

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Punct de topire	Punct de fierbere	Greutatea specifică	Repartizarea electronilor						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
25	Mangan	Mn	54,94	1247	2030	7,21	2	8	13	2			1;2;3;4; 5;6;7
43	Tehneţiu	Tc	98,91	-	-	—	2	8	18	13	2		4;6;7
75	Reniu	Re	186,22	3180	5500		2	8	18	32	13	2	1;2;3;4; 5;6;7

Dintre aceste elemente, Mn şi compuşii săi au cea mai mare importanţă. Re este element foarte rar, iar Tc a fost obţinut numai artificial.

1. MANGANUL

Mineralele mai importante de mangan sînt piroluzita MnO_2, braunita Mn_2O_3, hausmanita Mn_3O_4, rodocrozita $MnCO_3$ şi rodonita $MnSiO_3$.

Preparare. Manganul nu se poate obţine prin reducerea oxizilor cu cărbune, deoarece se formează carbură. Metoda de obţinere este aluminotermia, folosind ca materie primă Mn_3O_4 (MnO_2 reacţionează prea energic cu aluminiul):

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Manganul pur se prepară prin electroliza soluției de $MnCl_2$, cu catod de mercur. Prin distilarea amalgamului de mangan, mercurul se îndepărtează. Industrial se fabrică aliaje de Fe cu 20-30% Mn, cum sînt spiegelul și feromanganul, cu 80% mangan, prin reducerea minereurilor cu cocs în prezență de fier.

Proprietăți. Este cenușiu, cu aspectul fierului, mai dur și mai casant decît acesta; se poate pulveriza. Cînd conține C este negru. Mici cantități de Si îi dau duritate mare, încît poate zgîria oțelul. Manganul reacționează la cald cu oxigenul, formînd diferiți oxizi, în funcție de temperatura folosită:

$$Mn + O_2 \xrightarrow{200-300^oC} MnO_2 \text{ (negru)} \xrightarrow{500^oC} Mn_2O_3 \text{ (negru brun)}$$

$$\xrightarrow{950^oC} Mn_3O_4 \text{ (brun negru)} \xrightarrow[\text{reducere cu } H_2]{\text{peste } 1000^oC} MnO \text{ (verde)}.$$

Se mai combină la cald cu halogenii, formînd halogenuri (MnX_2), cu sulful formează MnS, cu azotul Mn_3N_2, iar cu carbonul Mn_3C moale (duritate 1-2). Manganul se dizolvă în acizi diluați, cu degajare de hidrogen:

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2$$

De asemenea, în acizi concentrați:

$$Mn + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Cu apa reacționează încet la rece, mai ușor la cald, punînd H_2 în libertate:

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$$

Întrebuințări. Din punct de vedere tehnic, importante sînt aliajele lui, folosite la obținerea oțelurilor și la dezoxidarea lor. Astfel, din spiegel și feromangan se obțin oțeluri dure și rezistente la șoc și uzură, pentru concasoare,

şine de cale ferată, iar manganinul (83% Cu, 13% Mn, 4% Ni) se foloseşte pentru sîrma bobinelor de rezistenţă.

Combinaţiile manganului

Se cunosc oxizi aproape în toate treptele de oxidare. Astfel: MnO (verde) caracter bazic; Mn_2O_3 (negru brun) bazic; Mn_3O_4 (brun negru) bazic; MnO_2 (negru) amfoter. MnO_3 (ipotetic) şi Mn_2O_7 (verde brun) sînt anhidride, primul a acidului manganic H_2MnO_4 şi al doilea a acidului permanganic $HMnO_4$. Şi aici ca şi în subgrupa a VI-a se observă o modificare a caracterului oxizilor, o dată cu creşterea valenţei. Cu aplicaţii practice sînt: bioxidul şi permanganaţii.

Combinaţiile bivalente. Oxidul de mangan MnO este un praf verde, insolubil în apă, se oxidează uşor în prezenţa aerului. Se obţine prin reducerea oxizilor superiori cu hidrogen.

Hidroxidul de mangan $Mn(OH)_2$ se obţine din soluţiile sărurilor respective, prin tratare cu alcalii, în lipsa aerului, sub forma unui precipitat alb:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

În prezenţa aerului devine brun, oxidîndu-se

$$2Mn(OH)_2 + H_2O + 1/2\ O_2 = 2Mn(OH)_3$$

Clorura de mangan (II) $MnCl_2$ este roz-pal şi se obţine direct din elemente sau prin încălzirea MnO cu HCl gazos:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

Se mai cunosc halogenurile: MnF_2, $MnBr_2$ şi MnJ_2.

Sulfatul de mangan (II) $MnSO_4$, roz, se prepară prin încălzirea compuşilor cu acid sulfuric:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + 1/2\ O_2$$

Este sarea de Mn(II) cea mai stabilă şi este folosită ca pigment în industria ceramică şi textilă.

Sulfura de mangan MnS se obţine ca precipitat roz cu nH_2O prin tratarea soluţiei sării de Mn(II) cu $(NH_4)_2S$. Prin pierderea apei, trece în forma stabilă verde.

Combinaţiile manganului trivalent. Se obţin prin oxidarea sărurilor de Mn(II); sînt de culoare violetă sau verde; în soluţii sînt roşii sau brune şi nestabile. În soluţie acidă, prin slabă încălzire, se reduc la săruri de Mn(II); au tendinţă să formeze complecşi. Din sărurile de Mn(III) mai important este sulfatul, care se obţine prin acţiunea H_2SO_4 asupra Mn_2O_3 la rece. Din soluţie se separă cristale roşii de $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$. Prin încălzire se formează sulfat manganic verde. Cu sulfaţii alcalini formează sulfaţi dubli, $Me^I_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3$.

Combinaţiile manganului tetravalent. Bioxidul de mangan MnO_2 este cel mai stabil şi mai important oxid; se obţine prin calcinarea azotatului:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

Este cristalin cenuşiu, insolubil în apă; prin încălzire trece în Mn_2O_3:

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$

Are caracter amfoter:

$$MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_4 \text{ (nestabil)} \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

iar prin topire cu hidroxizi alcalini formează manganiţi (săruri ale acidului manganos H_2MnO_3 ipotetic):

$$MnO_2 + 2NaOH = Na_2MnO_3 + H_2O$$

Are caracter oxidant:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O = 1/2\ O_2$$

Asupra unor reacţii are acţiune catalitică. Astfel, favorizează descompunerea $KClO_3$ sau H_2O_2:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Se foloseşte ca depolarizant, la fabricarea sicativelor pentru lacuri, pentru prepararea smalţurilor în ceramică, la decolorarea sticlei (oxidează silicatul de fier), ca oxidant, la prepararea manganaţilor şi permanganaţilor, la prepararea oxigenului şi clorului în laborator.

Combinaţiile manganului hexavalent. Trioxidul MnO_3 ca şi acidul manganic H_2MnO_4 nu au fost încă identificaţi. Se cunosc însă sărurile -manganaţii- care se obţin prin încălzirea oxizilor de mangan cu hidroxizi sau carbonaţi alcalini, în prezenţa aerului sau a oxidanţilor:

$$MnO_2 + 2KOH + 1/2\ O_2 = K_2MnO_4 + H_2O$$

$$Mn_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2MnO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

Manganaţii în stare pură sînt cristalini, verzi, cu tendinţa de a trece în permanganaţi. Prin încălzire, manganaţii se descompun, degajînd O_2; în soluţii sînt oxidanţi energici. Se cunosc numai manganaţii alcalini care sînt solubili. Sînt stabili numai anhidri sau în soluţii puternic alcaline. Prin acidularea soluţiilor, ele suferă o reacţie de autooxido-reducere (a), care are loc şi cu soluţii apoase neacidulate(b); culoarea devine violetă cu formare de permanganat:

a) $3K_2MnO_4 + 2H_2O + 4CO_2 = KMnO_4 + MnO_2 + 4KHCO_3$

b) $3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$

Toţi compuşii Mn(VI) au caracter oxidoreducător. În prezenţa reducătorilor au caracter oxidant şi se reduc uşor, în mediu alcalin, la MnO_2, sau la Mn^{2+}, în mediu acid. Faţă de oxidanţi mai energici ca ei, cum ar fi clorul, se comportă ca reducători:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Combinaţiile manganului heptavalent. Acidul permanganic $HMnO_4$ nu-i cunoscut decît în soluţie pînă la concentraţii de 20%; în soluţie mai concentrată se descompune. Sărurile lui, permanganaţii, sînt importante. Astfel, permanganatul de potasiu se obţine electrochimic prin oxidarea anodică a ionului manganic la ion permanganic:

la anod: $2MnO_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2MnO_4^-$

la catod: $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2HO^-$

Permanganatul este cristalin, violet, cu luciu metalic, de culoare violetă; prin încălzire trece în manganat:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$

Este oxidant puternic în mediu alcalin, neutru sau acid. In mediu acid oxidează iodurile la iod, sulfiţii la sulfaţi etc.

$$2KMnO_4 + 10\ KJ + 8H_2SO_4 = 5J_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

$$2KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Avînd putere oxidantă mare, se foloseşte ca decolorant în industria textilă, în industria materiilor grase, ca antiseptic în medicină.

Heptoxidul de mangan (anhidrida permanganică) se obţine prin tratarea $KMnO_4$ pulverizat cu H_2SO_4 concentrat. Este uleios, negru-violet; prin încălzire emite vapori violeţi, care se descompun apoi exploziv, transformîndu-se în MnO_2 şi O_2. Se dizolvă în apă rece, formînd soluţie violetă, ce conţine $HMnO_4$. Heptoxidul de mangan este oxidant energic.

2. TEHNEŢIUL

Este primul element obţinut pe **cale** artificială în ciclotron, prin bombardarea Mo cu deutroni sau a Nb cu particule α.

Tehneţiul se obţine prin acţiunea H_2S în mediu de HCl asupra NH_4TcO_4 şi reducerea Tc_2S_7 obţinută, cu hidrogen, la 1 000°C.

Tehneţiul, prin încălzire, arde în oxigen, formînd Tc_2O_7, galben, volatil. Dizolvat în apă, acest oxid trece în acid pertehneţic $HTcO_4$, care se obţine la evaporarea soluţiei, sub formă de cristale roşii. Tehneţiul are putere mare de absorbţie pentru neutroni lenţi.

3. RENIUL

Este rar întîlnit în natură; în cantităţi mici se găseşte alături de Mo, Pt, Cu, în minereurile respective. Reniul se obţine sub formă de pulbere cenuşie, prin reducerea cu hidrogen a $KReO_4$. În stare pură se obţine prin metoda Van Arkel. Se obţine de asemenea ca subprodus în metalurgia cuprului.

Reniul este alb, asemănător platinei. Ca metal compact, în stare pură, este moale şi ductil; în pulbere este dur. Este stabil la aer; oxigenul nu-l atacă decît peste 1 000°C. În aer umed se oxidează la temperatura obişnuită, formînd $HReO_4$. Este atacat numai de HNO_3 şi H_2SO_4; de asemenea reacţionează cu topituri alcaline, formînd perrenaţi.

Datorită punctului de topire ridicat, rezistenţei specifice mari, stabilităţii mari la oxidare şi faptului că nu formează carburi, se întrebuinţează sub formă de aliaje cu W, Mo, Ta, Ir, Pt, Os la confecţionarea vîrfurilor de peniţă, acelor de patefon. Aliat cu platina se întrebuinţează la fabricarea termoelementelor şi electrozilor. Reniul se foloseşte şi drept catalizator.

Reniul formează următorii oxizi: Re_2O_7, ReO_3, ReO_2 şi Re_2O_3, dintre care cel mai stabil şi caracteristic este Re_2O_7. Acesta se obţine prin arderea pulberii de Re, în oxigen. Este cristalin, galben, solubil în apă, dînd $HReO_4$, care formează săruri -perrenaţi- cu caracter neoxidant.

Capitolul 32

GRUPA A VIII-a SECUNDARĂ

Cuprinde trei triade de elemente. Prima triadă o formează Fe, Co, Ni, cu proprietăţi fizico-chimice asemănătoare, numită şi grupa fierului. A doua triadă cuprinde Ru, Rh, Pd, formînd subgrupa metalelor platinice uşoare. A treia triadă, formată din Os, Ir, Pt, este numită şi subgrupa metalelor platinice grele. Ultimele două triade au proprietăţi fizico-chimice asemănătoare, formînd grupa metalelor platinice.

Toate aceste elemente au caracter metalic, sînt albe-argintii, au structură cristalină stabilă, puncte de topire şi fierbere ridicate (tabela 31), volume atomice mici. Au pro -

Tabela 31

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Punct de topire	Punct de fierbere	Greutatea specifică	Repartizarea electronilor						Valenţa
							K	L	M	N	O	P	
26	Fier	Fe	55,85	1528	2735	7,86	2	8	14	2			2; 3; 6;
27	Cobalt	Co	58,93	1490	3100	8,83	2	8	15	2			2; 3
28	Nichel	Ni	58,71	1452	2840	8,90	2	8	16	2			2; 3
44	Ruteniu	Ru	101,07	2400	4200	12,30	2	8	18	15	1		2; 3; 4; 6; 7; 8
45	Rodiu	Rh	102,91	1960	3900	12,42	2	8	18	16	1		3; 4
46	Paladiu	Pd	106,4	1577	3170	12,03	2	8	18	18	0		2; 4
76	Osmiu	Os	190,2	2700	4600	22,7	2	8	18	32	14	2	2; 3; 4; 6; 8
77	Iridiu	Ir	192,2	2454	4500	22,65	2	8	18	32	15	2	3; 4
78	Platină	Pt	195,09	1774	3800	21,45	2	8	18	32	17	1	2; 3; 4

prietatea de a oclude hidrogen şi de a-l activa. Manifestă bune proprietăţi catalitice. Valenţa 8 prezintă numai Ru şi Os. Cînd manifestă grade inferioare de valenţă, pînă la patru, formează combinaţii ionice. Cînd manifestă grade superioare de valenţă, formează combinaţii covalente. Elementele acestei grupe pot forma şi legături coordinative, atomul elementului avînd rol de acceptor. Valenţa coordinativă maximă este 8; obişnuită însă este 6 sau 4. Afinitatea pentru oxigen scade în triadă de la stînga la dreapta. Hidroxizii lor sînt slab bazici, slab acizi sau amfoteri. Afinitatea pentru sulf, deosebit de accentuată, creşte de la stînga la dreapta în fiecare triadă. Prin aceste proprietăţi, în special Ni, Pd şi Pt se aseamănă cu elementele din grupa I secundară. Tendinţa de a forma oxoacizi, este aici mult mai atenuată decît la elementele subgrupelor V-VII; ea se întîlneşte numai la Fe, Ru, Os, iar la celelalte este inexistentă. Comun elementelor acestei grupe este şi uşurinţa de a forma numeroase şi variate combinaţii complexe, cît şi proprietatea de a forma compuşi coloraţi.

1. FIERUL

După aluminiu, este cel mai răspîndit. În stare liberă se găseşte în meteoriţi. El se găseşte mai ales sub formă de oxizi, sulfuri, silicaţi. Minereurile mai importante sînt: magnetita Fe_3O_4; hematita Fe_2O_3; limonita $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$; siderosa $FeCO_3$; pirita FeS_2. Aceasta se foloseşte rar în metalurgia fierului şi numai după transformare în Fe_2O_3, întrucît Fe cu conţinut mare de sulf are calităţi inferioare.

Obţinere. Fierul chimic pur se obţine prin reducerea oxidului cu hidrogen sau electroliza soluţiei de sare de Fe(II). Pentru industrie prezintă importanţă obţinerea fierului tehnic, care este aliaj de fier cu carbon. Metoda folosită în tehnică pentru extragerea fierului din oxizi formează metalurgia fierului şi se realizează în furnale (fig.46).

Furnalul se alimentează cu materiile prime, minereu, cocs şi fondant, prin dispozitivul de încărcare din partea superioară a furnalului. Prin suflantele instalate la partea inferioară se introduce aer încălzit. Deci în furnal au loc două mişcări: una descendentă şi alta ascendentă.

- Mersul descendent al minereului. Minereul introdus în furnal, întîlneşte curentul de gaze fierbinţi, se usucă şi se deshidratează. În această zonă de preîncălzire, temperatura ajunge la 200-500°C. Cu cît minereul coboară, temperatura creşte, iar între 500 şi 800°C se găseşte în zona de reducere. La început, reducerea este incompletă:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

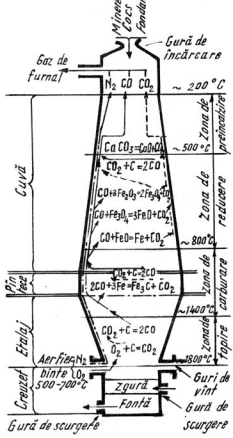


Fig.46

Fierul format coboară în partea inferioară a furnalului şi intră în zona de carburare, unde temperatura creşte de la 800 la 1 400°C şi unde fierul se îmbogăţeşte în carbon, care provine din descompunerea termică a CO:

$$2CO = C + CO_2$$

În timpul coborîrii fierului, din cauza creşterii temperaturii, carbonul intră din ce în ce mai mult în compoziţia fierului formînd carbura:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2.$$

Cu cît fierul conţine mai mult carbon, se topeşte mai repede. Fierul topit, străbătînd straturile inferioare de cocs, mai

primeşte şi de la acesta carbon, trecînd în zona de topire, unde temperatura este maximă (1 400-1 800°C), adunîndu-se în creuzet sub formă de fontă.

Concomitent cu oxizii de fier se reduc şi ceilalţi oxizi care se găsesc în minereu, ca: SiO_2, P_2O_5, MnO_2, şi elemen - tele acestora se dizolvă în mare parte în fontă. In timpul reducerii oxizilor, sterilul din minereu reacţionează cu fondantul adăugat, formînd zgura. Minereurilor cu steril de natură acidă, cum este silicea sau alumina, li se adaugă fondanţi bazici, ca: var, dolomită, iar acelora cu steril bazic, fondanţi acizi (şisturi argiloase). Astfel, CaO şi MgO, proveniţi prin descompunerea la 600°C a carbonaţilor respectivi, reacţionează cu silicea, formînd silicaţi. Zgura se formează la 1 000-1 100°C şi, o dată cu creşterea temperaturii, se topeşte, curgînd şi ea printre straturile de cărbune, în creuzet. Ea, fiind mai uşoară, pluteşte pe fonta topită, apărînd-o de o reoxidare cu aerul suflat prin gurile de vînt. Fonta topită cît şi zgura se scot separat. Fonta se toarnă în forme sau este trimisă pentru prelucrare în oţel.

Zgura, răcită brusc în apă, se solidifică sticlos şi se poate folosi la fabricarea unui ciment de furnal. Prin turnare în forme se pot fabrica pietre de pavaj; granulată se foloseşte în construcţii, iar în pulbere, ca masă izolantă.

- Mersul ascendent al gazelor. Oxigenul din aerul încălzit la 500-700°C, introdus prin gurile de vînt în cuptor, reacţionează cu cărbunele şi formează CO_2, dezvoltînd căldura care ajută combustia. Bioxidul de carbon, înaintînd către partea de sus a furnalului, întîlneşte straturi de cărbune incandescent şi se reduce la CO. Reacţia fiind endotermă, temperatura zonei respective descreşte. Oxidul de carbon reduce oxidul de fier din straturile cu care se întîlneşte în contracurent, oxidîndu-se la CO_2, care apoi se reduce din nou la oxid. Aceste reacţii alternative au loc pînă gazele ajung în zona de preîncălzire, unde temperatura scăzută nu mai reduce CO_2.

Gazele care părăsesc furnalul conţin circa 30% CO, 6-9% CO_2, 1-2% H_2 şi CH_4 şi au temperatură de circa 200°C. După ce sînt curăţate de praf, folosesc la încălzirea recuperatoa-

relor de căldură (cuptore), realizîndu-se astfel economie de combustibil.

În furnalele moderne, aerul se îmbogăţeşte cu circa 45% oxigen, care duce la: economie de combustibil, micşorarea timpului de funcţionare, creşterea productivităţii furnalului şi îmbunătăţirea calităţii produsului.

Proprietăţi fizice. Alb, lucios, duritate mică (3,4), greutatea specifică mare (7,86). Prezintă două forme structurale, diferite după temperatura la care se găseşte. Pînă la 906°C are reţea cubică, cu feţe centrate; peste 1 401°C, reţeaua revine la cub centrat intern. Fierul pur este feromagnetic. La 768°C pierde brusc această proprietate (feromagnetismul trece în paramagnetism), constituind „punctul Curie". În această formă fierul se notează cu α. Cu α se notează modificaţia cu aceeaşi structură ca şi fierul β, dar fără proprietăţi feromagnetice. Modificaţia fierului stabilită între 906 şi 1 401°C se notează cu γ.

Proprietăţi chimice. Afinitatea lui pentru oxigen este mare. La aer ruginește, trecînd în oxihidroxid FeO(OH). Încălzit în aer pînă la incandescenţă se oxidează, trecînd în Fe_3O_4. În stare divizată este pirofor. La cald reacţionează cu clorul, formînd $FeCl_3$, cu fosforul Fe_2P şi Fe_3P, cu siliciul Fe_3Si, FeSi şi $FeSi_2$, cu carbonul Fe_3C. De asemenea formează soluţii solide cu: V, Cr, Mo, Mn şi Ni. La temperatura obişnuită nu este atacat de apa pură, întrucît se formează un strat de $Fe(OH)_2$ cu acţiune protectoare. La temperatură ridicată însă reacţionează cu apa:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Hidroxidul de sodiu diluat nu atacă fierul în absenţa aerului, deoarece HO^- micşorează solubilitatea $Fe(OH)_2$ format superficial. În schimb, NaOH concentrat îl atacă, formînd hidroxoferit de sodiu $Na_2[Fe(OH)_4]$, care fiind solubil permite continuarea reacţiei asupra metalului.

În acizi diluaţi se dizolvă uşor, formînd săruri bivalente. Faţă de acizi concentraţi devine pasiv, fapt care face să fie folosit în tehnică. Fierul înlocuieşte metalele mai puţin active din compuşii lor.

Combinaţiile fierului

Fierul formează compuşi în care este bivalent şi trivalent.

Combinaţiile fierului bivalent. Oxidul de Fe (II) FeO se obţine prin descompunerea termică a oxalatului de fier:

$$FeC_2O_4 = FeO + CO_2 + CO$$

sau prin reducerea Fe_2O_3 cu hidrogen sau oxid de carbon.

Este pulbere neagră piroforă, care în prezenţa aerului se oxidează. Are caracter bazic.

Hidroxidul de Fe(II) $Fe(OH)_2$ se obţine sub formă de precipitat alb, prin acţiunea alcaliilor asupra soluţiei sării de Fe(II), în absenţa aerului. La aer se oxidează, trecînd în $Fe(OH)_3$ brun. Cu NaOH trece în hidroxoferit.

Clorura de Fe(II) $FeCl_2$ se obţine prin tratarea strujiturii de fier cu HCl gaz sau soluţie, după cum se urmăreşte să se obţină sarea anhidră sau hidratată $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Este delicvescentă şi foarte solubilă în apă. Cu cloruri alcaline formează tetracloroferiţi $Me^I_2[FeCl_4]$. Clorura de fier se foloseşte ca mordant în vopsitorie, în metalurgie etc.

Sulfatul de Fe(II) $FeSO_4$ sub forma hidratată $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (calaican) este sarea de Fe(II) cea mai importantă. Se obţine prin tratarea deşeurilor de fier cu H_2SO_4 diluat. Este cristalin, verzui, iar la aer trece în sulfat de Fe(III) galben-brun. Este solubil în apă. Cu sulfaţii alcalini şi de amoniu formează sulfaţi dubli, cum este sarea Mohr $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$. Sulfatul de Fe(II) se foloseşte la prepararea unor pigmenţi albaştri ai cernelei, a unor coloranţi, la purificarea apei, ca insecticid, la impregnarea lemnului, ca reducător.

Sulfura de Fe(II) FeS se obţine prin topirea fierului cu sulf sub forma unei mase cristaline de culoare închisă, avînd uneori luciu metalic galben. Se mai obţine sub formă de precipitat negru, din soluţia unei sări feroase cu $(NH_4)_2S$. Este insolubilă în apă, dar solubilă în acizi cu degajare de H_2S.

Combinaţiile fierului trivalent. Oxidul de Fe(III) Fe_2O_3 se obţine prin arderea FeS_2 sau calcinarea $Fe(OH)_3$. Are culoare roşie foarte rezistentă faţă de acizi şi serveşte ca pigment în vopsele sub numele de miniu de fier, ocru sau roşu veneţian. De asemenea foloseşte drept catalizator la prepararea SO_3, în ceramică pentru smalţuri, în industria cauciucului etc.

Hidroxidul de Fe(III) $Fe(OH)_3$ se obţine sub formă de precipitat brun, prin tratarea soluţiei de sare de fier (III) cu hidroxizi:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Prin încălzire pierde apa, trecînd în precipitat galben de oxihidroxid feric:

$$Fe(OH)_3 = FeO(OH) + H_2O$$

iar acesta prin calcinare trece în oxid:

$$2FeO(OH) = Fe_2O_3 + H_2O$$

Ambele substanţe sînt folosite ca pigmenţi.

Clorura de Fe(III). $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Anhidră se obţine trecînd clor uscat peste fier încălzit. În stare de vapori, molecula e dublă Fe_2Cl_6. În industrie se prepară tratînd fierul cu o soluţie de HCl sau trecînd clor prin soluţie de $FeCl_2$ şi evaporînd soluţia. Clorura de Fe(III) cristalizează cu 6 moli apă, în cristale galbene. Anhidră cristalizează în foiţe hexagonale. Este puternic delicvescentă, solubilă în apă, imprimînd soluţiei caracter acid din cauza hidrolizei. Are acţiune hemostatică. Se mai foloseşte ca oxidant, mordant şi în metalurgie.

Sulfatul de Fe(III) $Fe_2(SO_4)_3$ se obţine prin dizolvarea $Fe(OH)_3$ în acid sulfuric:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Sulfatul de fier (III) formează săruri duble cu sulfaţii metalelor alcaline, numite alauni de fier (de exemplu, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), folosite în industria textilă.

Sulfura de Fe(III) Fe_2S_3 se obţine prin topirea FeS cu sulf. Este neagră. Apa o hidrolizează, trecînd-o în $Fe(OH)_3$.

Sărurile de fier (III) solubile dau cu ionul SCN^- o coloraţie roşie ca sîngele, datorită reacţiei:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN = Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

Reacţia este foarte sensibilă şi foloseşte la recunoaşterea ionului Fe^{3+}.

Combinaţiile fierului hexavalent. Sînt derivaţi ai acidului feric H_2FeO_4 (necunoscut), numiţi feraţi. Se pot obţine dacă se încălzeşte pilitură de fier sau Fe_2O_3 cu KOH şi KNO_3:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

La dizolvarea topiturii în apă se obţine o soluţie violetă, conţinînd ferat de potasiu. Prin tratare cu $BaCl_2$ se poate precipita $BaFeO_4$ insolubil. Toţi feraţii sînt oxidanţi energici, întrecînd permanganaţii.

Carbonilii de fier. Fierul formează cu CO compuşi volatili, numiţi carbonili. Pentacarbonilul $Fe(CO)_5$ este un lichid galben, puternic refrigent şi cu punct de fierbere la 100°C. Se obţine trecînd CO peste Fe fin divizat la presiune şi temperatură ridicată. Este insolubil în apă, solubil în solvenţi organici. La 250°C se descompune în CO şi Fe pur.

Combinaţiile complexe ale fierului. Ionii Fe^{2+} formează, cu un exces de KCN, ferocianură de potasiu de culoare galbenă:

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4\left[Fe(CN)_6\right]$$

Prin acidularea acestei sări cu HCl se obţine o pulbere albă de acid hexacianoferos:

$$K_4\left[Fe(CN)_6\right] + 4HCl = H_4\left[Fe(CN)_6\right] + 4KCl$$

Ionii Fe^{3+} dau, în condiţii similare, ferocianura de potasiu, ce derivă de la acidul hexacianoferic $H_3[Fe(CN)_6]$:

$$FeCl_3 + 3KCN = Fe(CN)_3 + 3KCl$$
$$Fe(CN)_3 + 3KCN = K_3[Fe(CN)_6]$$

Această sare este roşie şi toxică. Are proprietăţi oxidante. Sărurile de Fe(III) formează cu $K_4[Fe(CN)_6]$ un precipitat albastru (albastrul de Berlin):

$$3K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

Fericianura formează cu sărurile de Fe(II) un precipitat albastru de hexacianoferat feros (albastrul Turnbull):

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$$

Aceşti complecşi se folosesc în industria cernelurilor şi a pigmenţilor minerali.

2. COBALTUL

Apare în natură ca arseniură $CoAs_2$ (smaltina) sau ca sulfoarseniură, CoAsS (cobaltină), însoţind minereurile de nichel. Cobaltul metalic se obţine prin prăjirea smaltinei şi reducerea cu: cărbune de lemn, hidrogen sau aluminiu a oxidului obţinut:

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$

Cobaltul astfel preparat este supus apoi purificării.

Proprietăţi. Este cenuşiu, lucios, cu însuşiri asemănătoare fierului. Spre deosebire de acesta, este dur şi rezistent. Prin ardere în aer trece în oxid cobaltocobaltic(Co_3O_4), analog cu Fe_3O_4 şi, care este un amestec de CoO şi Co_2O_3. Ca

pulbere e pirofor. Se combină uşor cu halogenii. La temperatură ridicată se combină şi cu: S, P, As, Sb etc. Cu fierul şi nichelul formează cristale mixte. Se dizolvă în acizi diluaţi, cu formare de săruri bivalente:

$$Co + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2$$

$$3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Acidul azotic concentrat îl pasivizează.

Întrebuinţări. Cobaltul metalic se dizolvă în sticla topită şi în glazuri cu o colorayie albastră, formînd silicaţi de cobalt. Această sticlă colorată, pisată mărunt, se foloseşte în pictură. De asemenea, ca metal este folosit pentru aliaje dure şi elastice. Aliat cu W şi Cr formează „stelitul", folosit la confecţionarea sculelor pentru aşchierea rapidă. „Pobeditul" şi „widia" sînt carburi de wolfram cementate cu cobalt şi folosite ca metale dure.

Combinaţiile cobaltului

Oxidul de Co(II) CoO se obţine prin încălzirea $Co(OH)_2$, $CoCO_3$ sau $Co(NO_3)_2$ în absenţa aerului. Este pulbere verde-măslinie, insolubilă în apă, solubilă în acizi. Încălzit peste 100°C trece în Co_3O_4. Formează cu Al_2O_3 un compus albastru (aluminat de cobalt):

$$CoO + Al_2O_3 = CoO \cdot Al_2O_3$$

ce colorează în albastru sticla şi emailurile, în care scop se şi întrebuinţează. Formează cu ZnO un compus verde $CoO \cdot ZnO$ (zincat de cobalt).

Oxidul de Co(III) Co_2O_3 se obţine prin deshidratarea hidroxidului de cobalt în condiţii speciale:

$$2Co(OH)_3 = Co_2O_3 + 3H_2O$$

Este pulbere brună, insolubilă în apă, cu caracter oxidant.

Oxidul cobaltocobaltic Co_3O_4 este oxid mixt, format din CoO şi Co_2O_3. Se obţine prin arderea Co în aer. Este negru şi prin încălzire la 900°C trece în CoO:

$$2Co_3O_4 = 6CoO + O_2$$

Bioxidul de cobalt CoO_2 este negru şi se obţine prin oxidarea $Co(OH)_2$:

$$Co(OH)_2 + H_2O_2 = CoO_2 + 2H_2O$$

Hidroxidul de cobalt $Co(OH)_2$ se obţine prin tratarea Co^{2+} cu alcalii; iniţial se formează sarea bazică, CoCl(OH), albastră, care la fierbere trece în $Co(OH)_2$ roz, insolubil. La aer se oxidează uşor la $Co(OH)_3$ brun. Are caracter amfoter. Se dizolvă, la fierbere, în alcalii, formînd soluţii albastre-violete de hidroxocobaltiţi $Na_2[Co(OH)_4]$.

Sulfura de Co(II) CoS se obţine din soluţiile sărurilor de Co(II) cu sulfură de amoniu. Este neagră, insolubilă în apă, solubilă în apă regală. Se mai cunosc Co_3S_4 şi CoS_2.

Clorura de Co(II) $CoCl_2$ se poate obţine din elemente sau prin dizolvarea CoO sau $Co(OH)_2$ în HCl şi evaporarea soluţiei. Este pulbere albastră, higroscopică, foarte solubilă în apă, soluţia avînd culoare roză. Cu apă formează mai mulţi hidraţi cu 1, 2, 4, 6 molecule de apă, coloraţi în: albastru-violet; roz-violet; roşu şi roz. Hexahidratul prin încălzire devine albastru. Cu HCl îşi schimbă de asemenea culoarea de la roz la albastru, deoarece poate trece din cation în anion complex:

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2 + HCl \longrightarrow H[CoCl_3(H_2O)_3] + 3H_2O$$

Anhidră se foloseşte la aprecierea gradului de umiditate al atmosferei. În soluţii diluate se foloseşte ca cerneală simpatică.

Azotatul de Co(II) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se obţine prin tratarea Co sau CoO cu HNO_3 diluat, sub formă de cristale roşii-carmin, foarte solubile în apă. La calcinare trece în CoO. Se foloseşte ca pigment în industria ceramică.

Sărurile de Co(III), cunoscute în număr mic, sînt nestabile. Foarte stabile sînt sărurile complexe. Complecşii sînt coloraţi diferit, avînd ca liganzi atît anioni cît şi molecule neutre.

Importante sînt aminele cobaltului, în care Co(II)cît şi CO(III) au indice de coordinaţie 6. Aminele Co(III) conţin ca liganzi molecule de NH_3, H_2O, NH_2OH, NH_2-NH_2, NO_2 etc. şi sînt foarte numeroase. Ele se obţin, în general, cînd soluţiile amoniacale de săruri de Co(II), conţinînd exces de săruri de amoniu, sînt oxidate cu oxigenul din aer sau cu un oxidant energic. Astfel, prin oxidarea soluţiei amoniacale de $CoCl_2$ cu aer se separă cristale galben-portocalii de clorură hexaminocobaltică $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Pe lîngă sarea galbenă, din soluţie se mai poate obţine un compus cu 5 moli de NH_3 şi 1 mol de H_2O, adică triclorură acvopentaminocobaltică $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$. In aceeaşi soluţie se mai poate obţine o combinaţie de culoare purpurie $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$, diclorura cloropentaminocobaltică. Se mai cunosc de asemenea di-, tri- şi tetramine.

Hexanitrocobaltiatul trisodic $Na_3[Co(NO_2)_6]$ pulbere microcristalină galbenă-portocalie; se prepară prin acţiunea unui exces de $NaNO_2$ în mediu acetic, asupra Co^{2+}, în prezenţa aerului. Cu ionii K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ formează hexanitrocobaltiaţi insolubili.

3. NICHELUL

În natură se găseşte ca: milerită NiS; nichelină NiAs; chloantită $NiAs_2$; gersdorfită NiAsS; ulmanită NiSbS; garnierită (silicat complex de Ni şi Mg).

Preparare. După natura minereului, sînt mai multe metode de obţinere. Astfel, mineralele cu sulf sau arsen sînt supuse concentrării prin prăjire parţială, pentru înlăturarea S şi As. Nichelul rămîne ca Ni_3S_2 şi fierul, dacă este prezent, ca FeS. Prin topire cu $CaCO_3$ şi SiO_2, fierul trece

în silicat, formînd zgura. Sulfura de nichel se oxidează prin prăjire la NiO, care se reduce cu C la Ni brut:

$$Ni_3S_2 + 7/2\ O_2 = 3NiO + 2SO_2$$
$$3NiO + 3C = 3Ni + 3CO$$

Nichelul brut se rafinează electrolitic. Prin încălzirea la 200°C a $Ni(CO)_4$ se obţine Ni de 99,99% puritate, iar CO se recirculă.

Proprietăţi. Este alb-cenuşiu, strălucitor, ductil şi maleabil, mai dur ca fierul şi rezistent faţă de agenţii atmosferici. Aprins în oxigen arde cu scîntei. Se combină la cald cu halogenii, S, P, As, Sb. Nu se combină direct cu azotul. În stare divizată oclude hidrogen. Cu CO formează $Ni(CO)_4$, lichid incolor, insolubil în apă, solubil în solvenţi organici. Încălzit la 200°C se descompune în elemente. Este atacat de acizii diluaţi; cu HNO_3 concentrat devine pasiv. Se combină cu Al la 1 000°C cu degajare de căldură, dînd compuşii NiAl; $NiAl_2$; $NiAl_3$. Nichelul formează aliaje cu Fe, Cu, Zn.

Întrebuinţări. În stare pură se foloseşte la confecţionarea vaselor rezistente la coroziune sau ca metal de acoperire (nichelare). Sub formă de pulbere, este bun catalizator de hidrogenare şi dehidrogenare. Un asemenea catalizator, deosebit de activ, este nichel-Raney, care se obţine prin tratarea aliajului NiAl cu soluţie de NaOH, cînd Al se dizolvă, Ni rămînînd sub formă de pulbere neagră. Nichelul se foloseşte în cantităţi mari la obţinerea aliajelor speciale, ca: nichelina 20% Ni; constantanul 40% Ni; alpacaua (Ni,Cu,Zn) etc. Sîrma de crom-nichel (60% Ni şi 40% Cr) este folosită pentru rezistenţele cuptoarelor electrice.

Combinaţiile nichelului

Nichelul formează compuşi în care este bivalent şi trivalent.

Oxidul de Ni(II) NiO se obţine prin calcinarea hidroxidului sau carbonatului. Este pulbere verde, insolubilă în apă,

solubilă în acizi şi are caracter bazic. E folosit drept catalizator şi la colorarea emailurilor.

Hidroxidul de Ni(II) $Ni(OH)_2$. Precipitat verde, insolubil în apă, solubil în NH_3, soluţia devenind albastră, datorită formării complexului $[Ni(NH_3)_6](HO)_2$. Hidroxidul de Ni(II) se oxidează la $Ni(OH)_3$ (negru) numai cu oxidanţi energici:

$$Ni(OH)_2 + 1/2\ Cl_2 + NaOH = Ni(OH)_3 + NaCl$$

Dacă oxidarea se face electrochimic (oxidarea anodică), ea constituie baza acumulatorului fero-nichel (Edison). Acesta-i format din catod de fier activ şi anod de $Ni(OH)_3$, electrolitul fiind KOH. La descărcarea acumulatorului $Ni(OH)_3$ este redus la $Ni(OH)_2$, iar fierul este oxidat la $Fe(OH)_2$. La încărcare, reacţia este inversă:

$$\text{la anod (+)}\quad \xrightarrow[\text{încărcare}]{\text{descărcare}} \quad 2Ni(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2HO^-$$

$$\text{la catod (-)}\quad Fe + 2HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^-$$

Oxidul de Ni(III) Ni_2O_3 se obţine prin calcinarea carbonatului sau azotatului de Ni, în prezenţa aerului. Este pulbere neagră, cu însuşiri oxidante:

$$Ni_2O_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Sărurile de Ni(II) sînt stabile atît în stare cristalină cît şi în soluţii. Cele anhidre sînt galbene, datorită ionului Ni^{2+}, iar hidratate verzi, întrucît în soluţie există ionul hidratat $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Halogenurile nichelului. Sînt de tipul NiX_2, solide, colorate de la galben (NiF_2) la negru (NiJ_2), cu puncte de topire ridicate. Cristalizează cu 6 moli de apă, exceptînd fluorurile. Solubile în apă şi alcool, formează cu halogenurile alcaline săruri duble, de tipul: $Me^I[NiX_3]$ şi $Me^I_2[NiX_4]$.

Sulfatul de Ni(II) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ se poate obţine cristalin albastru, cînd separarea din soluţii se face la 53°C, sau cristalin verde, la temperatură mai înaltă. Anhidru e galben. Formează cu sulfaţii alcalini şi de amoniu sulfaţi dubli de tipul: $Me_2^I[Ni(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$; $(NH_4)_2[Ni(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ este folosit la nichelare.

Azotatul de Ni(II) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ formează cristale verzi, higroscopice. Se foloseşte în ceramică.

Carbonatul de Ni(II) $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ se obţine ca precipitat cristalin verde-deschis, la tratarea soluţiilor de sare de nichel cu $NaHCO_3$. Cu carbonaţii alcalini şi de amoniu formează complecşi de tipul: $Me_2^I[Ni(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$.

Sulfura de Ni(II) NiS se prepară prin tratarea soluţiei de sare de nichel cu $(NH_4)_2S$. Este neagră, insolubilă în apă şi acizi. Solubilă în apă regală. Se cunoaşte şi NiS_2, cenuşie, obţinută prin calcinarea $NiCO_3$ cu S şi K_2CO_3.

Combinaţiile complexe ale nichelului. În complecşi, Ni are valenţe variabile(I;II;III;IV) şi indici de coordinaţie 3,4,6. Mai importanţi sînt cei în care el este bivalent, cu indice de coordinaţie 4 sau 6, avînd ca liganzi atît anioni (F^-, Cl^-, Br^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}) cît şi molecule neutre (H_2O, NH_3, piridină etc.).

Capitolul 33

METALELE PLATINICE

În natură, ele se găsesc de obicei în stare nativă, asociate uneori cu mici cantităţi de Fe, Cu, Au. Separarea lor se face prin procedee complicate. Ele se obţin sub formă de pulberi negre fine, din soluţiile sărurilor lor cu reducători.

Proprietăţi. Sînt alb-cenuşii şi lucioase, au puncte de topire ridicate şi densităţi mari. Ru, Os, Ir sînt dure şi în acelaşi timp friabile; Rh, Pd, Pt mai puţin dure, în schimb maleabile şi ductile. Absorb cantităţi mari de hidrogen şi oxigen, de aceea se folosesc drept catalizatori. Sînt stabile faţă de agenţii chimici. Ru, Os, Ir nu se dizolvă nici în apă regală. Rh, Pd, Pt se dizolvă în apă regală.

Elementele electronegative, ca: O_2, F_2, Cl_2, S, acţionează asupra lor numai la temperaturi ridicate, formînd compuşii respectivi. Faţă de sulf, afinitatea cea mai mare o au Pd şi Pt, iar cea mai mică Ru şi Os.

Cea mai întrebuinţată este Pt pentru confecţionarea de creuzete, capsule, electrozi, în dentistică şi bijuterii. Din Ir se fac vîrfuri de peniţe, iar aliajul Pt-Rh, pentru termoelemente. Negrul de Pt sau de Pd se folosesc drept catalizatori de hidrogenare.

1. RUTENIUL

Este cenuşiu, foarte dur, dar casant, şi poate fi pulverizat uşor. La temperatură ridicată se combină cu oxigenul, formînd RuO_2 negru. Prin topire cu NaOH şi $KClO_3$ formează rutenat verde solubil:

$$Ru + 2NaOH + KClO_3 = Na_2RuO_4 + KCl + H_2O$$

care prin oxidare cu clor trece în perrutenat $NaRuO_4$ negru. Se cunoaşte şi RuO_4 cristalin, galben, care se descompune în prezenţa luminii ($RuO_4 = RuO_2 + O_2$). De aceea, RuO_4 are puternice proprietăţi oxidante. Astfel oxidează HCl:

$$RuO_4 + 8HCl = RuCl_4 + 4H_2O + 2Cl_2$$

Ruteniul se combină direct cu clorul, formînd $RuCl_3$, dar se cunoaşte şi $RuCl_5$, $RuCl_2$.

2. RODIUL

Este alb, cristalin, maleabil şi ductil. Nu este atacat de acizi. Topit cu $KHSO_4$ formează sulfat dublu solubil:

$$2Rh + 4KHSO_4 + 3/2\ O_2 = K_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 + 2KOH + H_2O$$

Se combină cu oxigenul la cald, formînd Rh_2O_3. Se cunoaşte de asemenea RhO_2. Dintre săruri amintim RhF_3, $RhCl_3$, $RhBr_3$, RhJ_3, $Rh_2(SO_4)_3$ şi $Rh(NO_3)_3$. Sărurile de rodiu formează anioni sau cationi complecşi: $K_3[RhCl_6]$, $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$, în care Rh este trivalent şi cu cifra de coordinaţie 6.

3. PALADIUL

Este alb-argintiu, cel mai uşor şi maleabil dintre platinice. Poate absorbi hidrogen, mărindu-şi mult volumul, devenind astfel casant, dar îşi păstrează aspectul metalic. O placă de Pd, saturată cu hidrogen, transformă Cl_2, Br_2, J_2 în acizii respectivi; reduce sărurile de Fe(III) la Fe(II) şi SO_2 la H_2S.

Datorită aspectului său frumos se foloseşte la confecţiona - rea de podoabe.

Din punct de vedere chimic, Pd se deosebeşte de celelalte platinice prin reactivitate mult mai mare. Încălzit la roşu, se combină cu oxigenul, formînd PdO.

Acizii atacă mai uşor Pd decît pe celelalte platinice, apropiindu-se astfel de Ag. Astfel, HNO_3 şi H_2SO_4 fierbinte îl dizolvă:

$$3Pd + 8HNO_3 = 3Pd(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Paladiul fin divizat se dizolvă în HCl. Clorura care ar trebui să se formeze se dizolvă în exces de HCl şi formează acid hexacloropaladic:

$$Pd + 4HCl = PdCl_4 + 2H_2$$
$$PdCl_4 + 2HCl = H_2[PdCl_6]$$

Din acesta derivă $K_2[PdCl_6]$ hexacloropaladat de potasiu, cristale roşii.

Combinaţiile stabile ale Pd sînt cele bivalente, de exemplu: $PdCl_2$, $PdSO_4$, $Pd(NO_3)_2$. Majoritatea sărurilor sînt uşor solubile în apă, hidrolizînd puternic. Clorura de Pd(II) se reduce uşor în soluţie cu CO, pînă la metal:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + CO_2 + 2HCl$$

De aceea, ea se foloseşte la identificarea CO în amestecurile de gaze. Sărurile Pd(II) formează complecşi cu cifra de coordinaţie 4, de exemplu: $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$; $K_2[PdCl_4]$ etc.

Dintre compuşii tetravalenţi se cunoaşte PdO_2 roşu. Săruri ale Pd(IV) nu se pot obţine, dar se cunosc complecşi stabili sub formă de anioni, de exemplu $K_2[PdCl_6]$.

4. OSMIUL

Are luciu alb-albăstrui, densitatea cea mai mare dintre toate elementele (22,5), foarte dur, punct de topire ridicat

(2 700°C), din care cauză se folosea pentru filamentele lămpilor electrice. Osmiul metalic fin divizat se oxidează prin încălzire în aer, trecînd în OsO_4, care este cristalin, galben, uşor solubil în apă. Vaporii au miros înţepător şi sînt foarte toxici. Substanţele organice şi îndeosebi grăsimile reduc OsO_4 la OsO_2 negru şi de aceea se foloseşte în microscopie, pentru identificarea grăsimilor. Pulberea de osmiu metalic reacţionează cu fluorul la 250°C, formînd OsF_8, sub formă de vapori incolori, alături de OsF_6 şi OsF_4, care-s nevolatile. Osmiul metalic este cel mai bun catalizator pentru sinteza amoniacului.

5. IRIDIUL

Este alb sfărîmicios, punct de topire ridicat. Aliat cu Pt îi oferă duritate şi rezistenţă mare faţă de agenţii chimici. Datorită durităţii mari se foloseşte la acoperirea vîrfurilor peniţelor, la obţinerea aliajului cu 90% Pt şi 10% Ir, din care se confecţionează etaloanele internaţionale.

Se combină cu oxigenul la cald şi formează IrO_2 negru. Încălzit cu fluor formează un amestec de fluoruri: IrF_6, IrF_4, IrF_2. Tetrafluorura hidrolizează cu apa:

$$IrF_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Ir(OH)_4 + 4HF$$

Dintre cloruri se cunosc: $IrCl_4$, $IrCl_3$ şi $IrCl_2$. Prima se dizolvă în cloruri alcaline, formînd complecşi:

$$IrCl_4 + 2NaCl = Na_2\left[IrCl_6\right]$$

6. PLATINA

Se întîlneşte în filoane, conţinînd impurităţi de alte metale platinice. Se extrage din minereuri platinifere cu apă regală:

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

$$PtCl_4 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2\left[PtCl_6\right]$$

$$(NH_4)_2\left[PtCl_6\right] = Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

Este albă, lucioasă, maleabilă, ductilă, cu punct de topire ridicat. Se poate suda. Nu reacţionează cu oxigenul. Acizii nu o atacă. Este atacată de alcalii, azotaţi, sulfuri, silicaţi şi cărbune. P, Si şi C formează cu Pt combinaţii cu caracter de aliaje şi o fac sfărîmicioasă. Fin divizată poate absorbi cantităţi mari de hidrogen şi oxigen, devenind bun catalizator pentru reacţiile de hidrogenare şi oxigenare. Platina, fiind greu fuzibilă şi rezistentă la acţiunea agenţilor chimici, găseşte o largă întrebuinţare în laboratoare, sub formă de creuzete, capsule, electrozi.

Combinaţiile platinei

Majoritatea compuşilor sînt tetravalenţi, mai rar bivalenţi; cei trivalenţi sau hexavalenţi sînt foarte rari şi nestabili.

Platina formează complecşi atît în stare bivalentă, cu cifra de coordinaţie 4, cît şi în stare tetravalentă, cu cifra de coordinaţie 6.

Tetraclorura de platină $PtCl_4$ se obţine prin încălzirea $H_2\left[PtCl_6\right]$ la 350°C în curent de clor:

$$H_2\left[PtCl_6\right] \rightleftharpoons PtCl_4 + 2HCl$$

Este cristalină, roşie, solubilă în apă. În soluţie este conţinută sub formă de acid complex:

$$PtCl_4 + 2H_2O = H_2\left[PtCl_4(HO)_2\right]$$

La temperatură ridicată $PtCl_4$ se descompune în $PtCl_3$, apoi în $PtCl_2$. Cu acid clorhidric concentrat formează $H_2\left[PtCl_6\right]$, acid hexacloroplatinic, în cristale brune - roşiatice, ce cristalizează cu $6H_2O$.

Clorura de Pt(II) $PtCl_2$ se obţine prin trecerea unui curent de clor peste negru de Pt. Este o pulbere brună, insolubilă în apă, solubilă în HCl:

$$PtCl_2 + 2HCl = H_2\left[PtCl_4\right]$$

Oxidul de Pt(II) PtO se obţine prin încălzirea $Pt(OH)_2$. Este o pulbere neagră, care la încălzire se descompune uşor:

$$2PtO = PtO_2 + Pt$$

Hidroxidul de Pt(II) $Pt(OH)_2$ se obţine prin tratarea soluţiilor sărurilor de Pt(II) cu hidroxizi alcalini:

$$PtCl_2 + 2NaOH = Pt(OH)_2 + 2NaCl$$

Sulfura de Pt(II) PtS se obţine prin încălzirea negrului de platină cu sulf:

$$Pt + S = PtS$$

Este o pulbere neagră, insolubilă în apă şi acizi.

Elementele chimice

Denumire	Simbol	Nr. atomic	Masă atomică*	Denumire	Simbol	Nr. atomic	Masă atomică
1	2	3	4	5	6	7	8
Actiniu	Ac	89	227	Holmiu	Ho	67	164,93
Aluminiu	Al	13	26,981	Indiu	In	49	114,82
Americiu	Am	95	243	Iod	J	53	126,904
Antimoniu	Sb	51	121,75	Iridiu	Ir	77	192,2
Argint	Ag	47	107,87	Kripton	Kr	36	83,80
Argon	Ar	18	39,948	Lantan	La	57	138,91
Arsen	As	33	74,922	Lawrenciu	Lw	103	257
Astatin	At	85	210	Litiu	Li	3	6,939
Aur	Au	79	196,967	Luteţiu	Lu	71	174,97
Azot	N	7	14,007	Magneziu	Mg	12	24,312
Bariu	Ba	56	137,34	Mangan	Mn	25	54,938
Beriliu	Be	4	9,012	Mendeleeviu	Md	101	256
Berkeliu	Bk	97	249	Mercur	Hg	80	200,59
Bismut	Bi	83	208,98	Molibden	Mo	42	95,94
Bor	B	5	10,811	Neodim	Nd	60	144,24
Brom	Br	35	79,909	Neon	Ne	10	20,183
Cadmiu	Cd	48	112,40	Neptuniu	Np	93	237
Calciu	Ca	20	40,08	Nichel	Ni	28	58,71
Californiu	Cf	98	251	Niobiu	Nb	41	92,906
Carbon	C	6	12,011	Nobeliu	No	102	254
Ceriu	Ce	58	140,12	Osmiu	Os	76	190,2
Cesiu	Cs	55	132,905	Oxigen	O	8	15,9994
Clor	Cl	17	35,453	Paladiu	Pd	46	106,4
Cobalt	Co	27	58,933	Platină	Pt	78	195,09
Crom	Cr	24	51,996	Plumb	Pb	82	207,19
Cupru	Cu	29	63,54	Plutoniu	Pu	94	242
Curiu	Cm	96	247	Poloniu	Po	84	210
Disprosiu	Dy	66	162,50	Potasiu	K	19	39,102
Einsteiniu	Es	99	254	Praseodim	Pr	59	140,907
Erbiu	Er	68	167,26	Prometiu	Pm	61	147
Europiu	Eu	63	151,96	Protactiniu	Pa	91	231
Fermiu	Fm	100	253	Radiu	Ra	88	226
Fier	Fe	26	55,847	Radon	Rn	86	222
Fluor	F	9	18,998	Reniu	Re	75	186,22
Fosfor	P	15	30,974	Rodiu	Rh	45	102,905
Franciu	Fr	87	223	Rubidiu	Rb	37	85,47
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Rutenin	Ru	44	101,07
Galiu	Ga	31	69,72	Samariu	Sm	62	150,35
Germaniu	Ge	32	72,59	Scandiu	Sc	21	44,956
Hafniu	Hf	72	178,49	Seleniu	Se	34	78,96
Heliu	He	2	4,0026	Siliciu	Si	14	28,086
Hidrogen	H	1	1,00797	Sodiu	Na	11	22,9898

*Bazat pe $^{12}C = 12,0000$; valorile în paranteze sînt masele atomice ale izotopului cu viaţa cea mai lungă.

1	2	3	4	5	6	7	8
Staniu	Sn	50	118,69	Tuliu	Tm	69	168,934
Stronţiu	Sr	38	87,62	Uraniu	U	92	238,03
Sulf	S	16	32,064	Vanadiu	V	23	50,942
Taliu	Tl	81	204,37	Wolfram	W	74	183,85
Tantal	Ta	73	180,948	Xenon	Xe	54	131,30
Technețiu	Tc	43	98,91	Yterbiu	Yb	70	173,04
Telur	Te	52	127,60	Ytriu	Y	39	88,905
Terbiu	Tb	65	158,924	Zinc	Zn	30	65,37
Titan	Ti	22	47,90	Zirconiu	Zr	40	91,22
Toriu	Th	90	232,04				

(Masele atomice din această tabelă au fost luate din „Supplément au bulletin de la Société Chimique de France", nr.1, ianuarie, 1965).

B I B L I O G R A F I E

1. S P A C U, P. „Curs de chimie anorganică". Ed.2, vol.I, Bucureşti, Litografia I.P.B., 1948.

2. I A N U, A. „Chimie anorganică". Vol.I, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1963.

3. R E M Y, H. „Lehrbuch der anorganischen Chemie". Leipzig, 1960.

4. N E N I Ţ E S C U, C. D. „Chimie generală". Bucureşti. Editura tehnică, 1963.

5. M A C A R O V I C I, C. „Chimie generală". Editura didactică şi pedagogică, 1961.

6. G R E C U, I. „Chimie anorganică". Editura didactică şi pedagogică, 1964.

7. B E R A L, E. şi Z A P A N, M. „Chimie anorganică". Editura tehnică, 1962.

8. C H I R E E V, A. „Curs de chimie fizică". Editura tehnică, 1963 (trad.din l. rusă).

9. P A U L I N G, L. „Chimie générale". Ed.2, Paris, 1956.

10. N E K R A S O V, B. V. „Curs de chimie generală". Bucureşti, Editura tehnică, 1955 (trad.din l.rusă).

11. G L I N K A, N. L. „Chimie generală". Ed.2., Bucureşti, Editura tehnică, 1958 (trad.din l. rusă).

12. E R D E Y - G R U Z, T. şi S C H A Y, G. „Chimie fizică teoretică". Vol.I-II, Bucureşti, Editura tehnică, 1957 (trad.din l. maghiară).

13. S L A V I N S K I, M. P. „Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor". Bucureşti, Editura tehnică, 1965 (trad. din l. rusă).

14. A T A N A S I U, I., F A C S K O, G. „Electrochimie". Editura tehnică, 1958.

15. P O Z I N, M. E. „Tehnologia îngrăşămintelor şi sărurilor minerale". Editura tehnică, 1958 (trad. din l. rusă).

16. L I N D E R, H. „Elemente de fizică atomică şi nucleară". Bucureşti. Editura tehnică, 1960 (trad. din l. germană).

17. H A I S S I N S K Y, M. „La chimie nucléaire et ses applications". Paris, Masson et Cie, 1957.

18. G A L L A I S, F. „Chimie minérale théorétique et expérimentale" (Chimie electronique). Paris, Masson et Cie, 1957.

Tehnoredactor: ȘTIFTER ELENA

Dat la cules 10.VIII.1966. Bun de tipar 28.I.1967. Apărut 1967. Tiraj 800 + 130 ex. leg. 1/2 pînză. Hîrtie tip II A 63 g/m^2, 8/61x86. Coli editoriale 24,309 Coli de tipar 67. A 12534 C.Z. pentru bibliotecile mari 546 (075,8) C.Z. pentru bibliotecile mici 54.

Intreprinderea Poligrafică „Grafica Nouă"
Unitatea 2
Str. Al. Odobescu nr.12, București

Comanda nr. 9918

LEI 17,60

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI 1967